



TITLE:

# 酸化バナジウム触媒の構造と解媒作用に関する研究( Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

吉田, 郷弘

---

CITATION:

吉田, 郷弘. 酸化バナジウム触媒の構造と解媒作用に関する研究. 京都大学, 1966, 工学博士

ISSUE DATE:

1966-09-27

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r814>

RIGHT:

酸化バナジウム触媒の構造と  
触媒作用に関する研究

吉 田 郷 弘



酸化バナジウム触媒の構造と  
触媒作用に関する研究

吉 田 郷 弘





# 目 次

緒 論	1
第 1 章 五酸化バナジウム触媒の構造と活性中心	6
§ 1. 1 五酸化バナジウムの構造	6
§ 1. 1. 1 $V_2O_5$ の結晶構造	6
§ 1. 1. 2 $V_2O_5$ の物性	9
§ 1. 1. 3 $V_2O_5$ の還元による構造変化	16
§ 1. 2 五酸化バナジウム触媒の活性中心	25
§ 1. 2. 1 CO 吸着に伴う $V_2O_5$ の赤外吸収の変化	27
§ 1. 2. 2 担持 $V_2O_5$ 触媒の ESR 吸収	32
第 2 章 五酸化バナジウム—三酸化モリブデン系触媒の構造と活性	41
§ 2. 1 五酸化バナジウム—三酸化モリブデン系触媒の構造	42
§ 2. 1. 1 $V_2O_5-MoO_3$ 系触媒の結晶構造	42
§ 2. 1. 2 $V_2O_5-MoO_3$ 系触媒の還元過程	46
§ 2. 2 五酸化バナジウム—三酸化モリブデン系触媒の物性と活性	54
§ 2. 2. 1 $V_2O_5-MoO_3$ 系触媒の赤外吸収	54
§ 2. 2. 2 $V_2O_5-MoO_3$ 系触媒の磁性	57
§ 2. 2. 3 $V_2O_5-MoO_3$ 系触媒の CO 酸化活性	62

第3章	五酸化バナジウム－三酸化タングステン系触媒の構造と活性	68
§ 3.1	五酸化バナジウム－三酸化タングステン系触媒の構造	68
§ 3.1.1	$V_2O_5-WO_3$ 系触媒の結晶構造	69
§ 3.1.2	$V_2O_5-WO_3$ 系触媒の還元過程	71
§ 3.2	五酸化バナジウム－三酸化タングステン系触媒の物性と活性	77
§ 3.2.1	$V_2O_5-WO_3$ 系触媒の赤外吸収	77
§ 3.2.2	$V_2O_5-WO_3$ 系触媒の磁性	79
§ 3.2.3	$V_2O_5-WO_3$ 系触媒のCO酸化活性	83
第4章	五酸化バナジウム－硫酸カリウム系触媒の触媒作用	90
§ 4.1	五酸化バナジウム－硫酸カリウム系触媒の構造	90
§ 4.1.1	$V_2O_5-K_2SO_4$ 系触媒の結晶構造	91
§ 4.1.2	$V_2O_5-K_2SO_4$ 系触媒の $SO_2$ 酸化反応中の構造	97
§ 4.2	五酸化バナジウム－硫酸カリウム系触媒の物性と活性	106
§ 4.2.1	$V_2O_5-K_2SO_4$ 系触媒の赤外吸収	107
§ 4.2.2	$V_2O_5-K_2SO_4$ 系触媒の磁性	111
§ 4.2.3	$V_2O_5-K_2SO_4$ 系触媒の水素による還元	113
§ 4.2.4	$V_2O_5-K_2SO_4$ 系触媒のCO酸化活性	117
第5章	総括	123

## 緒 論

五酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) およびこれに助触媒を加えたバナジウム系触媒は、古くから硫酸製造用触媒として、また近年では芳香族系炭化水素酸化触媒として広く用いられている。<sup>1)</sup>

従がつてこの触媒作用についても多くの研究があり次のことが知られている。

### 1) 反応機構の研究

この方面の研究には主として速度論的に、反応機構を究明したものが多い。例えば Neumann,<sup>2)</sup> Frazer<sup>3)</sup> らは  $SO_2$  の酸化に関して硫酸バナジルを中間体とする機構を考え、Hughes<sup>4)</sup> は  $CO$  酸化について吸着  $CO$  と  $V_2O_5$  の酸素との反応を、また、安井ら<sup>5)</sup> は、吸着酸素と吸着  $CO$  との表面反応を律速とする機構を提出している。その他、寺西ら<sup>6)</sup> によるベンゼン酸化の研究などがあるが、上記の研究者達はいずれもバナジウムイオンが反応中、酸化、還元を繰り返しているとする、いわゆる“酸化還元機構”を採用している。

これに対して Поїтер<sup>7)</sup> は  $O^{18}$  を使用して  $SO_2$  の酸化反応を行い、 $V_2O_5$  中の酸素は反応に無関係であるとの結論を出したが、この実験については疑問の点もあり、触媒の還元速度と活性とが相関関係を有することなどからこの説は一般の承認を受けていない。

この外，広田らは同じく  $O^{18}$  を用いて  $CO$  の酸化反応を研究し，<sup>8)</sup> Hughs と同じ機構を採用している。

## 2) 結晶化学的研究

$V_2O_5$  は通常メタバナジウム酸アンモニウム ( $NH_4VO_3$ ) の熱分解によって得られるが，最適分解条件について寺西の研究がある。<sup>9)</sup> また寺西は， $V_2O_5$  を水素で還元した場合  $V_2O_3$  となることを発表しているが，<sup>9)</sup>  $V_2O_5$  と  $V_2O_3$  の間には多くの中間化合物が知られている。<sup>10)</sup>

さて  $V_2O_5$  の結晶構造であるが，これは，Byström<sup>11)</sup> と Ketelaar<sup>12)</sup> によって決定されている。

彼等によると， $V_2O_5$  は orthorombic で，バナジウム原子は六個の distorted octahedron を形成している酸素に囲まれている。

$V_2O_5$  に各種助触媒を加えたときの結晶構造の変化については，Magneli，<sup>13)</sup> 寺西，安井，<sup>14)</sup> 河口<sup>15)</sup> らによって研究され， $MoO_3$ ， $WO_3$  を添加した場合，それぞれ 25～30 mol % および 5～7 mol %迄  $V_2O_5$  と置換型の固溶体を形成することが結論されている。一方  $K_2SO_4$  を添加した場合には，この様な固溶体は形成されず，新化合物が生成する。<sup>16)</sup>

## 3) 物性論的研究

既に 1939 年 Klemm らは  $V_2O_5$  の磁化率を測定しこれが常磁性を示すことを報告しているが<sup>17)</sup> その後半導体理論および実験法の進歩に伴い電気伝導度，<sup>18)</sup> ホール係数，<sup>19)</sup> 熱起電力<sup>19)</sup> などが測定され， $V_2O_5$  は N 型半導体であることが明らかにされた。これはバナジウム原子に対して酸素原子が化学量論的組成よりやや不足し，そのため一部バナジウム原子は 4 価の

状態にあるためと解釈されている。

$V_2O_5$  に  $MoO_3$  ,  $WO_3$  を加えた系について上記の諸物性が主として、河口<sup>20)</sup>、安井<sup>21)</sup>らによつて測定され、また最近 Казанский らは、仕事関数を測定している。<sup>22)</sup> これらの結果は、大体固溶限界内では、6価の金属イオンが、バナジウム原子の格子点を占めるために、“原子価制御の原理”から、4価のバナジウム原子が増加するとして説明されている。

これらの物性測定をもとに、 $V_2O_5$  の触媒作用を主として半導体理論を用いて説明しようとする試みがなされているが、<sup>18,23)</sup>例えばバナジウムブロムズのように大きな電導性を示す物質が、不活性である<sup>24)</sup>ことなどから、 $V^{4+}$  の存在のみが活性の原因とは考えられず、更にミクロな構造論の立場にたつて、 $V_2O_5$  系触媒の作用機構を再検討する必要がある。

そこで本研究では、X線回折、磁化率測定などの従来の方法に新らしく赤外吸収法、ESR吸収法を併用して、 $V_2O_5$  系触媒のミクロな構造について検討を加え、 $V_2O_5$  結晶中に存在する、二重結合性のVO結合の性格に重点をおいて、この結合の強弱と活性との関係を実験的に明らかにせんとして、次のような研究を行なつた。

まず第一章では、 $V_2O_5$  単独触媒について、磁化率、ESR吸収を測定し、 $V_2O_5$  中に存在する  $V^{4+}$  の電子が、局在していないことを明らかにし、ついで赤外吸収から、二重結合的なVO結合の存在を確めた。

次にCO、SO<sub>2</sub> の吸着中心が、この特異なVO結合であることを、吸着による赤外吸収ならびにESR吸収の変化から結論づけた。

第二、三章では、 $V_2O_5$  に  $MoO_3$  , または  $WO_3$  を添加した触媒につき、これら酸化物の助触媒効果を研究した。まずX線回折、赤外吸収法により、

これら酸化物の添加によつて， $V_2O_5$  構造の還元雰囲気における安定性が高まることを明らかにした後，赤外吸収，磁化率の組成による変化を測定して，助触媒添加のもう一つの効果が，二重結合的なVO結合を弱めることにあることと，これらの系でも活性中心が，この結合であることを結論した。

第四章では，今一つの助触媒系列である，アルカリ塩の中，もつともよく使用されている $K_2SO_4$  添加触媒について，助触媒添加による構造と活性の変化を研究した。

まず，この触媒は， $SO_2$  酸化反応条件下では， $VO^{2+}$  がかなり孤立して存在することを確認，次に，CO 酸化活性に対して， $K_2SO_4$  の添加効果が， $MoO_3$ ， $WO_3$  添加の場合と同様に解釈できるかどうかを，赤外吸収，磁化率の測定などから検討した。

## 文 献

- 1) 多羅間，触媒工学講座 7 巻 24 頁 (1964)  
小田憲三，ibid 81 頁 (1964)
- 2) Neumann, Z. Elektro Chem., 39, 799; 41, 589  
(1935)
- 3) Frazer, J. Am. Chem. Soc., 62, 1659 (1940)
- 4) Hughs, J. Phys. Chem., 59, 388 (1955)
- 5) 多羅間，寺西，安井，日化，81 1034 (1960)
- 6) 多羅間，寺西，工化，56, 663 (1953)
- 7) Ройтер, КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ 1 63 (1960)

- 8) 広田，今中，丁野，岸本， 触媒 6 48 (1964)
- 9) 多羅間，寺西 工化 55 68 (1952)
- 10) Anderson, Research 6 45S (1953)
- 11) Byström, Acta. Chem. Scand., 4 1119 (1950)
- 12) Ketelaar, Z. Krist., 95 9 (1936)
- 13) Magneli, Acta. Chem. Scand., 5 585 (1951)
- 14) 多羅間，寺西，安井， 硫酸 7 9 (1954)
- 15) 河口，  $V_2O_5$ 系酸化物の物理化学的性質に関する研究 第2章
- 16) 清浦， 触媒工学講座 7巻 25頁 (1964) (地人書館)
- 清山他，触媒，5， 221 (1963)
- 17) Klemm et al, Z. anorg, Chem. 242 63 (1939)
- 18) 多羅間，寺西，安井， 日化，81 1038 (昭和35)
- 19) 河口，  $V_2O_5$ 系酸化物の物理化学的性質に関する研究 第3章
- 20) 河口， ibid, 第4章
- 21) 多羅間，寺西，安井， 工化60 1222 (昭和30)
- 22) Казанский et al, КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ 5 861 (1964)
- 23) Моффе et al, ibid, 3 194 (1962)
- 24) Вольфсон et al, ibid 5 1100 (1964)



## 第 1 章 五酸化バナジウム触媒の 構造と活性中心

$V_2O_5$  の結晶構造および諸物性については，既に多くの研究がある。

結晶構造については，Katelaar<sup>1)</sup>とByström<sup>2)</sup>の研究があり，バナジウム原子を囲む六ケの酸素の中，対称軸上の二ケの酸素は，結合距離が，大きく異なることが見い出されている。

また物性については，電氣的性質，磁性について，かなり詳細な研究が行なわれ， $V_2O_5$  がN型半導体であることが判かっている。<sup>3)~9)</sup>

しかし上記の結果だけでは， $V_2O_5$  の触媒作用 — 特に活性中心に関するミクロな構造を理解するには不十分な点がある。

そこで，本章では，主として赤外線吸収法と，ESR吸収法を用い， $V_2O_5$  単独の場合，ゆるやかに還元した場合，CO， $SO_2$  ガスを吸着した場合，担持  $V_2O_5$  の場合についてそれぞれの構造を研究し  $V_2O_5$  の触媒作用を解明しようとした。

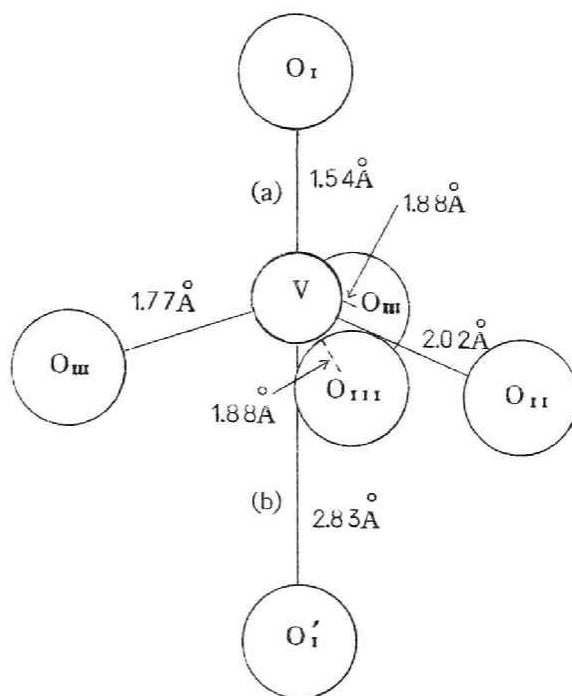
### § 1.1 五酸化バナジウムの構造

#### § 1.1.1 $V_2O_5$ の結晶構造

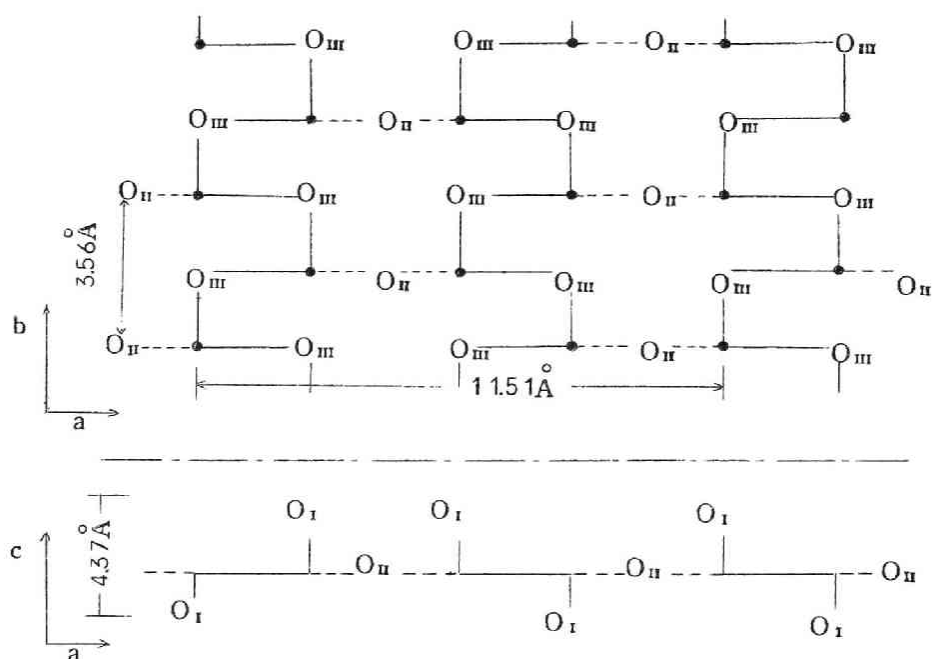
$V_2O_5$  の結晶構造は、Ketelaar<sup>1)</sup>と Byström<sup>2)</sup>により詳細に研究された。両者の結果は細部ではやや異なっているが本質的には同一であるので本研究では Byström の構造を基にして考察する。

Byström によると  $V_2O_5$  は斜方晶 (orthorhombic) に属し、格子常数は  $a = 11.51 \text{ \AA}$   $b = 3.559 \text{ \AA}$   $c = 4.371 \text{ \AA}$  であり、単位胞にはバナジウムイオン 4 個と酸素イオン 10 個が含まれている。バナジウム原子は distorted octahedron を形成している 6 個の酸素原子によつて囲まれており、この  $VO_6$  octahedron が互いに角を共有して一次元の鎖を形成し、この鎖が互いに逆方向に並列して sheet となり、更にこの sheet が積み重なつて全体の結晶が出来上がっている。

バナジウム原子と酸素原子の配置および、核間距離を第 1-1 図に、また結晶構造の模型図を第 1-2 図に示した。第 1-1 図から明らかな様に  $VO_6$  octahedron には 3 種類の異なつた酸素があり、これを  $O_I, O_{II}, O_{III}$  であらわすと、 $O_I-V-O'_I$  の結合は  $O_I-$



第 1-1 図  $V_2O_5$  結晶における  $VO_5$  多面体



第 1—2 図  $V_2O_5$  結晶の模型図

黒印はバナジウム原子

白印は酸素原子

数値は単位胞の  $a$  ,  $b$  ,  $c$  , 軸長を示す。

$V$  が  $1.54 \text{ \AA}$  であるのに対して  $V-O_I'$  の方は  $2.81 \text{ \AA}$  で、後者は他の  $V-O$  結合に比べて非常に切れ易く、結晶の劈開も  $V-O_I'$  が切れた  $(001)$  面において起り易い。 $V-O_I'$  の結合が切れた結果その  $V-O_I$  は二重結合性をもつ。

このことは次節の赤外吸収から確められたが、この二重結合的にバナジウム原子と結合した  $O_I$  は他の  $O_{II}$  ,  $O_{III}$  のように両側でバナジウムとしっかりと結合しているものにくらべ、化学反応性に富んでいると考えられる。

### § 1. 1. 2 $V_2O_5$ の物性

$V_2O_5$  の物性は既に Boros<sup>3)</sup>, 河口<sup>4)</sup>, Yurkov<sup>5)</sup>, 安井<sup>6)</sup> らによる電気伝導度, 熱起電力の測定, 河口<sup>7)</sup>, Klemm<sup>8)</sup> による磁化率の測定, 河口<sup>9)</sup> によるホール効果の測定などでかなり詳細に調べられている。

これらの研究から実在の五酸化バナジウムは化学量論的組成から酸素が僅か不足した  $V_2O_{5-\delta}$  の組成となっており, バナジウム原子の一部は 4 価の状態, そのために N 型の半導性を示すことが知られている。

本節では, 前項で述べた  $V=O$  結合と  $V^{4+}$  イオンの状態を明らかにするため, 主として赤外吸収法と ESR 吸収法を用いて物性測定を行なった。

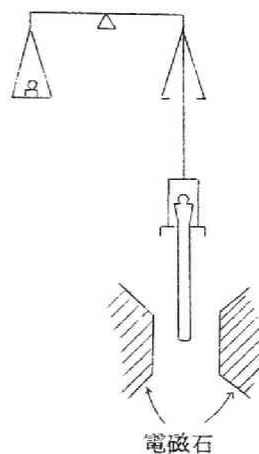
#### 試料および実験法

試料  $V_2O_5$  試料は寺西の方法に倣い,<sup>10)</sup> 市販特級  $NH_4VO_3$  を  $450^\circ C$  で 4 時間乾燥空気で熱分解して得た。X 線回折の結果は完全に文献値と一致した。こうして得た  $V_2O_5$  ( $V_2O_5-I$ ) から更に  $700^\circ C$  で 30 分加熱溶融 ( $V_2O_5$  の m. p.  $673^\circ C$ ) し, 直ちに炉外に取り出した急冷試料 ( $V_2O_5-II$ ) と炉中で徐冷した試料 ( $V_2O_5-III$ ) を調製した。

溶融試料は X 線回折によると,  $V_2O_5-I$  の回折線と面間隔は一致するが (001) 面に対応する回折線の強度が増大していた。

磁化率の測定 第 1—3 図に示したような

Gouy 法に基く装置で常温で測定した。中心



第 1—3 図

磁化率測定  
装置模型図

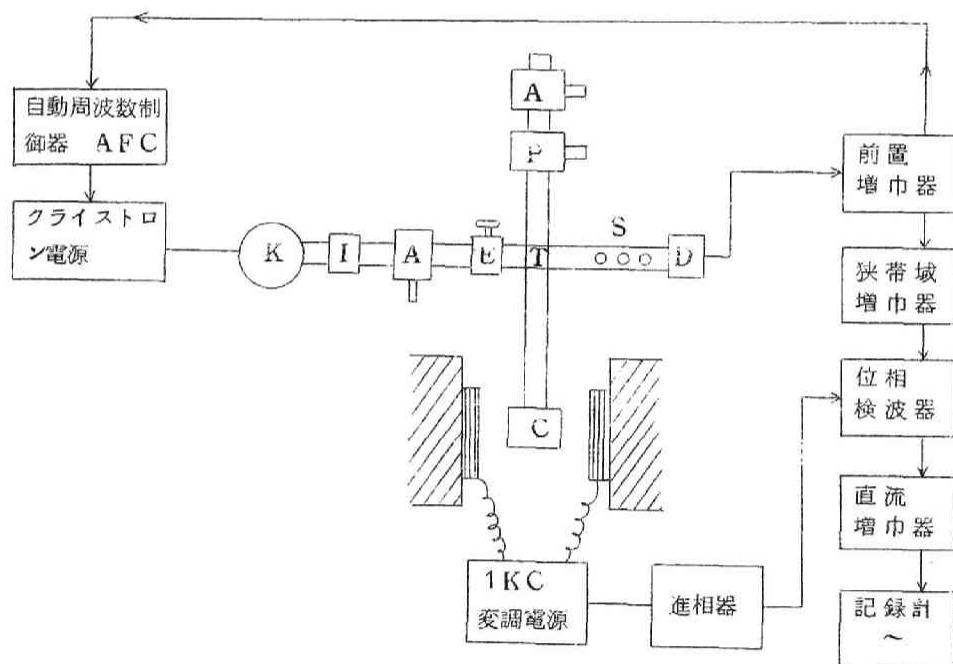
磁場は  $14000\text{Oe}$ ，測定容器は石英製である。磁化率を算出するにあたって，ベンゼンを標準物質とした<sup>11)</sup>。

**E S R の測定** 東京電気精機製 X-band スペクトロメーターを用い，液体窒素温から常温の範囲で測定した。g 値は DPPH の吸収からのずれから定め，吸収巾はプロトンによる核磁気共鳴吸収で校正した。第 1—4 図にブロックダイアグラムを示す。

**赤外吸収の測定** 日立製作所製 E P II 型を用い，KBr 錠剤法，常温で測定した。

#### 実験結果および考察

**磁化率** 五酸化バナジウムには酸素欠陥が存在するため  $\text{V}^{4+}$  が生成して



- |                |              |
|----------------|--------------|
| K ; クライストロン発振器 | E ; EH チューナー |
| I ; 単向管        | S ; 整合ネジ     |
| A ; 精密減衰器      | D ; 鉱石検波器    |
| P ; 進相器        | C ; 空洞共振器    |

第 1—4 図 ESR 吸収装置 ブロックダイアグラム

おり，このイオンの電子配置は ( $3d^1$ ) で不対電子があるので常磁性を示す。三種の  $V_2O_5$  の 1 g あたりの磁化率  $\chi_g$  の測定結果を第 1—1 表に示した。

第 1—1 表  $V_2O_5$  の磁化率 ( $\chi_g$ )

試料	磁化率	$V^{4+}$ 量
$V_2O_5$ — I	$3.45 \times 10^{-7}$ e. m. u/g	—
$V_2O_5$ — II	$4.67 \times 10^{-7}$ "	0.8 %
$V_2O_5$ — III	$4.27 \times 10^{-7}$ "	0.6 %

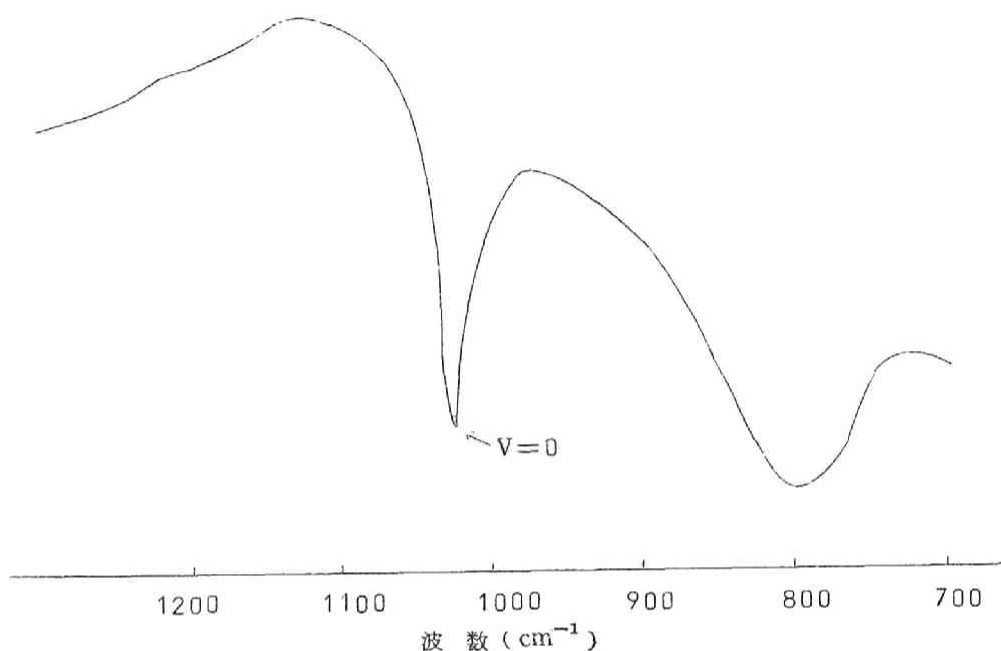
表から明らかなように一度溶融した試料の方が大きな磁化率を示しており，更に急冷試料の  $\chi_g$  の方が徐冷試料の  $\chi_g$  より大きい。 $\chi_g$  は存在する  $V^{4+}$  量に比例し， $V^{4+}$  は酸素欠陥に比例するから，上記の事実は，溶融によつて酸素欠陥が増大し，急冷試料ではそれが凍結され，徐冷試料では冷却過程中に酸素が再び試料に捕獲されることを示している。

$V_2O_5$  は Curie—Weiss の法則に従わぬことが知られているので<sup>8)</sup>，Curie—Weiss 則から生成  $V^{4+}$  量を算出することはできないが，Klemm, , , 河口らによつて化学分析値と磁化率との関係が得られている。河口の実験式を用いて生成  $V^{4+}$  % を求めると<sup>7)</sup> 表の右欄の値を得た。約 0.7 % 程度  $V^{4+}$  になっていることになる。

#### 赤外吸収

$V_2O_5$  — III の赤外吸収を測定したところ第 1—5 図が得られた。筆者がこの測定を終つた後に Frederickson らの種々のバナジウム化合物の赤外吸収に関する報告が提出されたが  $V_2O_5$  については本研究と同一の結果

を得ている。<sup>12)</sup>



第 1—5 図 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の赤外吸収図

この図は  $1025\text{ cm}^{-1}$  に中心をもつ鋭い吸収と  $830\text{ cm}^{-1}$  に中心をもつ巾広い吸収からなっている。一方 Miller, Cousins は  $\text{VOCl}_3$  の赤外吸収と Raman 吸収を測定し  $V=0$  伸縮に基く吸収として  $1035\text{ cm}^{-1}$  を得ている<sup>13)</sup>。また  $\text{P}_2\text{O}_5$  の  $P=0$  に基く吸収として  $1250\sim 1260\text{ cm}^{-1}$  の吸収が得られており、<sup>14)</sup> これは磷 (原子量 31) とバナジウム (原子量 51) の質量差を考慮に入れ、 $V=0$  に対応する吸収を求めると、約  $1020\text{ cm}^{-1}$  となる。これらのことから  $1025\text{ cm}^{-1}$  の吸収が  $\text{V}_2\text{O}_5$  における  $V=0$  吸収に基くものであることは確実である。巾広い  $830\text{ cm}^{-1}$  の吸収の帰属は不明であるが、Miller らの  $\text{VOCl}_3$  の場合の解析結果を参照すると、格子振動の倍音か、または  $V=0$  伸縮と格子振動の結合したも

のであろう。

ここで力の定数についての Gordy の半経験式の適用性を驗べることは興味深い。<sup>15)</sup> Gordy は原子の伸縮振動を単振動で近似したときの吸収波数を与える式

$$\nu = 1307 \sqrt{k/\mu} \quad (\text{cm}^{-1})$$

の力の定数  $k$  に対して次の半経験式を提出している。ただし  $k$  は  $10^5$  dynes/cm 単位であらわし、 $\mu$  は換算質量であるとする。

$$k = 1.67N (\chi_A \cdot \chi_B / d^2)^{3/4} + 0.30$$

ここで  $N$  は結合次数、 $\chi_A, \chi_B$  は  $A, B$  イオンの電気陰性度、 $d$  は核間距離 ( $\text{\AA}$  単位) である。

この式で酸素 ( $\text{O}^{2-}$ )、バナジウム ( $\text{V}^{5+}$ ) の電気陰性度として、それぞれ  $\chi_{\text{O}} = 3.5$ 、 $\chi_{\text{V}} = 1.9$  とし<sup>16)</sup>、 $d$  として結晶解析の結果から  $1.54 \text{\AA}$ 、結合次数を 2 とすると

$$k = 7.57 \times 10^5 \text{ dyne/cm}$$

が得られ、これから

$$\nu = 1028 \text{ cm}^{-1}$$

となり、実験値  $1025 \text{ cm}^{-1}$  と極めてよい一致が得られた。

すなわち Gordy の式は高い信頼性をもつ。

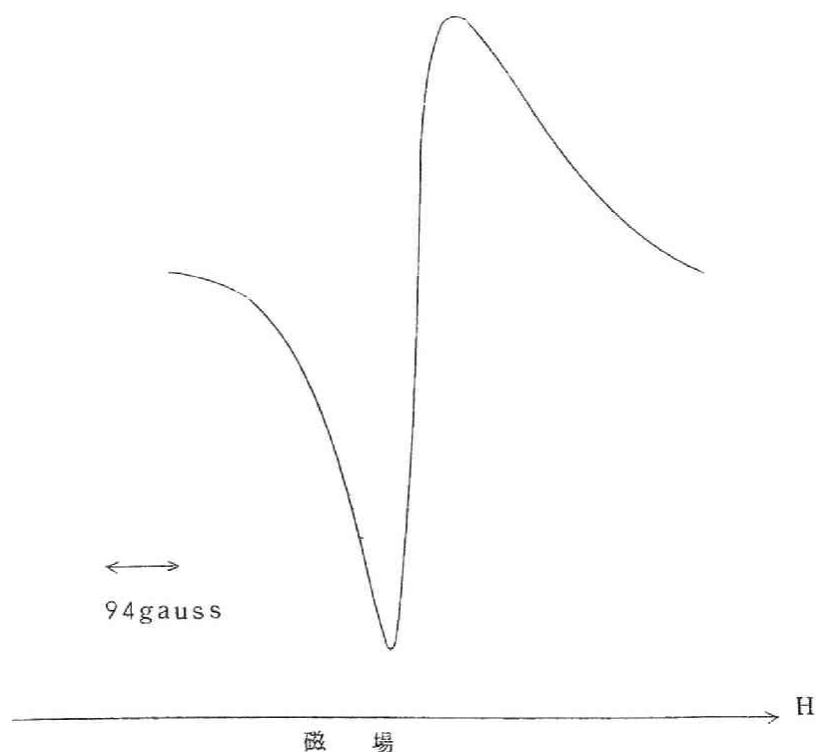


## ESR吸収

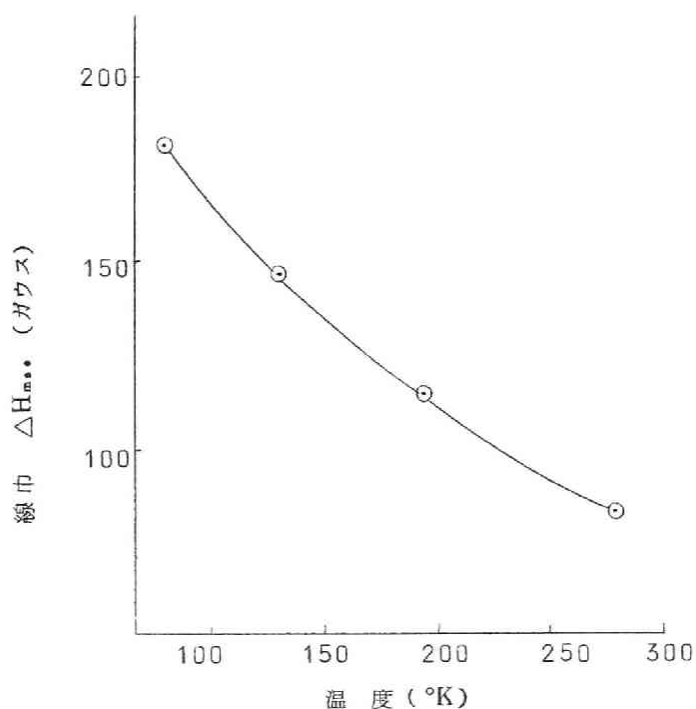
前述のように、 $V_2O_5$  の常磁性は酸素欠陥に伴う  $V^{4+}$  イオンの存在によるので、ESR吸収が観測されることが期待される。しかし筆者が測定する以前には、観測された報文は全く見当らなかつた。

$V_2O_5$ —Ⅲ，約100mgを石英アンブルにつめ常温で測定したところ第1—6図に示す巾広い一本の吸収が得られた。線巾 $\Delta H_{msl}$ は約90 Gaussで、 $g$ 値は1.96である。形が非対称なのは $g$ 値の異方性の存在を示しており、これは結晶構造から当然予想されることである。

常磁性イオンの性質を検討するためこの吸収巾の温度変化を測定したところ第1—7図に示した結果を得た。低温で線巾の広くなることが注目さ



第1—6図  $V_2O_5$  のESR吸収図



第 1-7 図  $V_2O_5$  の ESR 吸収巾の温度変化

れる。

ESR の吸収巾が、かなり広いこと  $g$  値が 1.96 であることからこの吸収は一応  $V^{4+}$  にもとづくものと考えられるが、完全に電子が局在した  $V^{4+}$  によるものなら  $^51V$  ( $I = 7/2$ ) による超微細構造 (h. f. s) が観測されてよい筈である。しかし常温から液体窒素温度の範囲での測定では h. f. s は観測されなかつた。

筆者が  $V_2O_5$  の ESR 吸収を報告<sup>17)</sup>した後で広田らも同様な吸収が得られることを報告しているが彼等は室温で  $\Delta H_{msl}$  として 185 ガウスを得ており<sup>18)</sup>、筆者が得た 89 ガウスより倍程大きい。この差は  $V^{4+}$  濃度が異なるため交換相互作用の度合いが異なるとして理解できる。しかし両者の実

験で h. f. s が観測されなかつたことを  $V^{4+}$  濃度が高く， $V^{4+}$  間の相互作用が大きいためである<sup>19)</sup>とすることはできない。それは，後に述べる  $V_2O_5$ — $K_2S_2O_7$  系で  $V^{4+}$  濃度が高いにも拘らず，h. f. s が観測されているからである。この  $V_2O_5$ — $K_2S_2O_7$  系では  $V^{4+}$  が孤立していると考えられる実験事実があるので  $V_2O_5$  の場合，N型半導体であることも考え合わせると，電子の局在が完全ではなく，hyperfine broadening を生じ，そのため h. f. s. が消失しているとする理解出来る<sup>19)</sup>。低温で巾が広くなるのは，線巾への支配的な因子が，スピン—格子相互作用ではないことを示しており，これは低温になるに従い電子の局在化が進み，exchange narrowing が減少したためであろう。したがって極低温で測定すれば， $V_2O_5$  で h. f. s. が観測される可能性がある。

結局  $V_2O_5$  に存在する不対電子はある特定のバナジウム核に局在しているのではなく，バナジウム核を結ぶ酸素を通して移動しており，バナジウムイオンは，定まった原子価を有するのではなく，4 価の状態と 5 価の状態の間をある確率をもつて変動していると考えられる。

### § 1. 1. 3 $V_2O_5$ の還元による構造変化<sup>27)</sup>

$V_2O_5$  の還元については，既に寺西らの，水素， $NH_3$  およびベンゼンによる還元の X 線回折法による研究があり<sup>23)</sup>，また松浦らの顕微鏡による研究<sup>24)</sup>，Simard らの研究<sup>25)</sup>がある。

寺西の結果によると，水素で還元した場合  $V_2O_5$  から直ちに  $V_2O_3$  へ還元されるが， $NH_3$  や  $SO_2$  で還元した場合  $V_{12}O_{26}$ ， $V_2O_4$  を経て  $V_2O_3$

に至る。また松浦は還元は結晶全体で均一に進むのではなく表面にまず核が生成し、その核が生長することにより還元が進むことを認めている。

本研究では、シクロヘキサンでゆるやかな還元を行い、還元の過程をより詳細に追跡した。その方法として従来のX線回折によるもの以外に赤外吸収法によつても追跡した。

#### 試料および実験法

試料は $\text{NH}_4\text{VO}_3$ を $450^\circ\text{C}$  4時間乾燥空気で熱分解して得た $\text{V}_2\text{O}_5$ を用いた。X線回折には島津製作所製X線回折計GX-3B型を用い、対陰極には銅を選んだ。赤外吸収には島津製作所製赤外吸収計IR-27型を用い、Nujol法で測定した。

シクロヘキサンによる還元；市販特級の $\text{C}_6\text{H}_{12}$ をナトリウムで脱水し、その30mlと $\text{V}_2\text{O}_5$  300~500mgを硬質硝子容器に入れ、これをオートクレーブ中所定温 $\text{N}_2$ 雰囲気中で5時間保った。 $\text{N}_2$ の圧力は還元温度での $\text{C}_6\text{H}_{12}$ の蒸気圧を上まわるようにした。

アンモニアによる還元； $\text{V}_2\text{O}_5$ 約1gをシリカゲルで乾燥した市販のアンモニアにより、通常の流通法の装置で還元した。

#### 実験結果

還元の条件を第1-2表に示した。ここでV-C系列は $\text{C}_6\text{H}_{12}$ による、V-N系列は $\text{NH}_3$ による還元である。

還元後の試料のX線回折図を第1-8図と第1-9図に示した。V-C-1, V-C-2はもとの $\text{V}_2\text{O}_5$ と全く変わらず、V-C-3, V-C-4には $\text{V}_2\text{O}_5$ の回折線とともに $\text{V}_2\text{O}_4$ の最強線( $2\theta = 27.8^\circ$ )があらわれ

第 1—2 表  $V_2O_5$  の還元条件および還元試料の相組成

試料	処 理 条 件		還 元 試 料 中 の 相	
	温度 (°C)	時 間	X 線回折による	IR 吸収による
V—C—1*	102	5 hrs	$V_2O_5$	$V_2O_5$
V—C—2	130	"	"	"
V—C—3	176	"	"	$V_2O_5 + V_2O_4$
V—C—4	204	"	$V_2O_5 + V_2O_4$	"
V—C—5	262	"	$V_{12}O_{26}$	$V_{12}O_{26}$
V—N—1**	300	10mins	$V_2O_5 + V_2O_4$	$V_2O_5 + V_2O_4$
V—N—2	350	15mins	"	"
V—N—3	"	1 hr	$V_{12}O_{26}$	$V_2O_3$
V—N—4	400	"	$V_{12}O_{26} + V_2O_4$	—

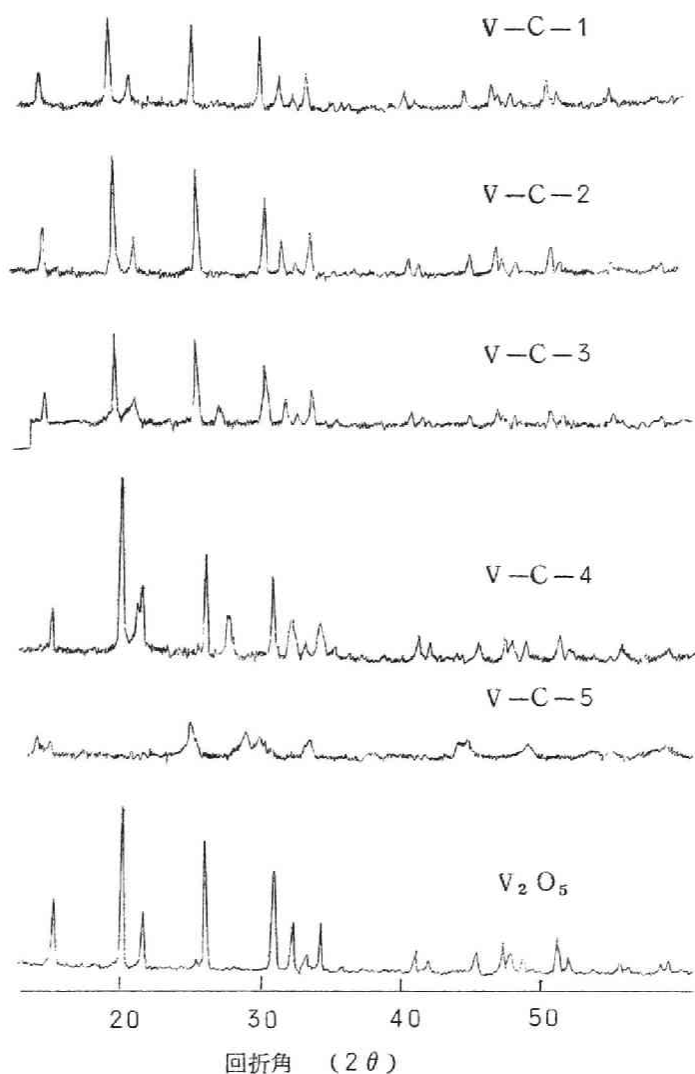
\* V—C 系列は  $C_6H_{12}$  による還元

\*\* V—N 系列は  $NH_3$  による還元

ている。V—C—5 では Aebi が  $SO_2$  還元で認め<sup>26)</sup> また Simard がベンゼン酸化反応に使用後の触媒で認めた<sup>25)</sup>  $V_{12}O_{26}$  の回折線と一致する回折線が得られた。このように  $V_2O_5$  と  $V_2O_4$  が共存する相が一度できてから、 $V_{12}O_{26}$  が生成することは、既に寺西によつて報告されているが<sup>23)</sup>  $V_2O_4$  の方が低酸化物であるので注目に値する。

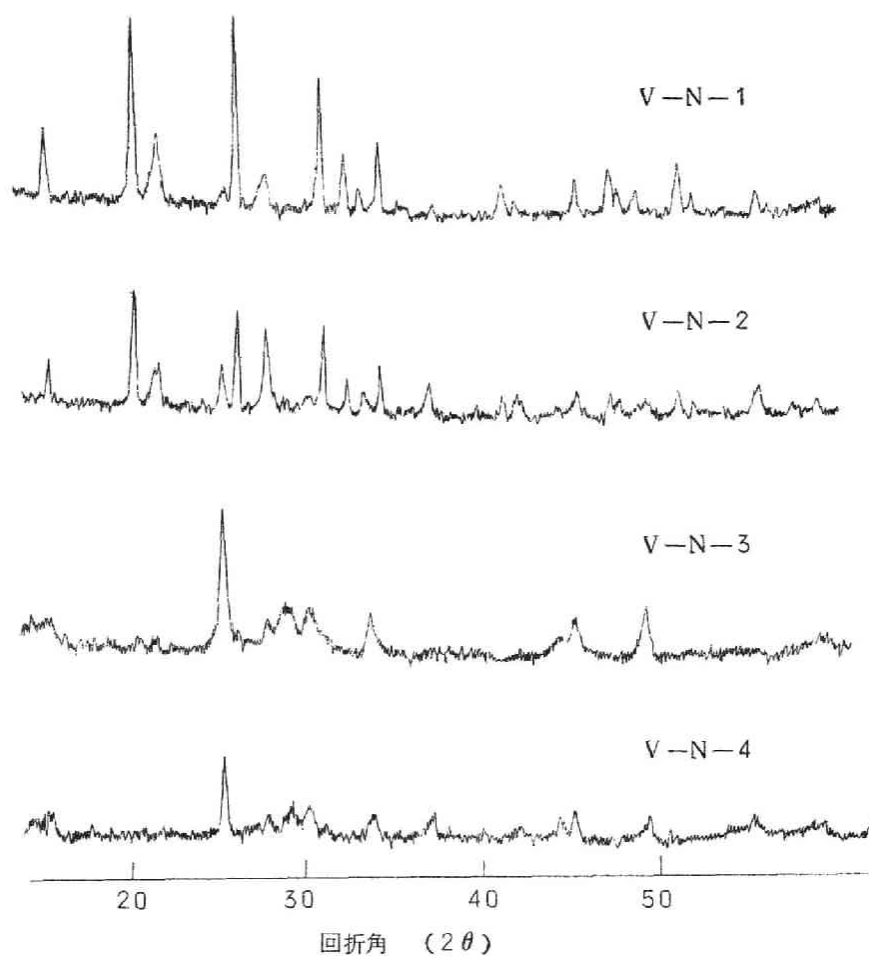
アンモニアによる還元の場合も同様な経過をたどるが、400°C 1時間還元した V—N—4 では、 $V_{12}O_{26}$  から更に  $V_2O_4$  が生成している。この結果をまとめて第 1—2 表に記した。

第 1—10 図と第 1—11 図は上記 X 線回折のものと同一試料の赤外吸収スペクトルである。X 線回折と対応して V—C—3, V—C—4, V—



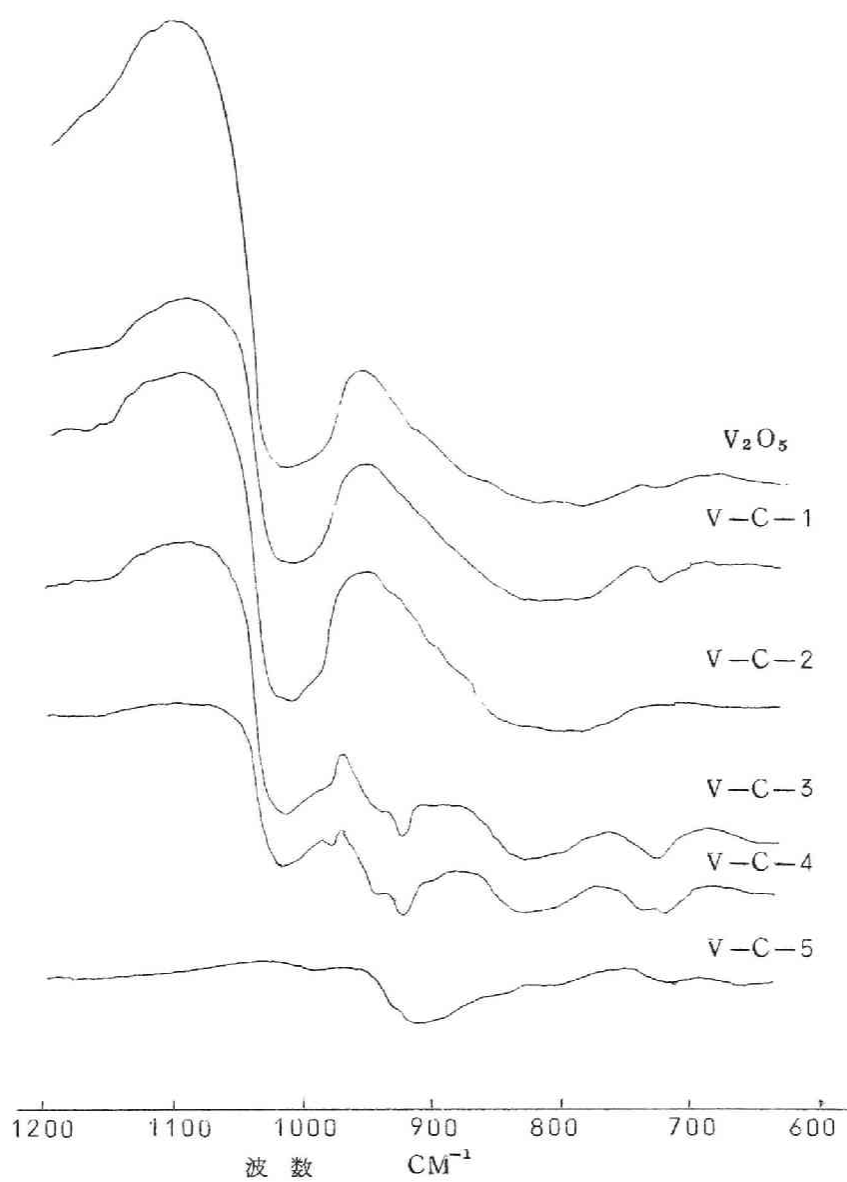
第 1-8 図  $V_2O_5$  の  $C_6H_{12}$  還元による X 線回折図の変化

N-1, V-N-2 には,  $V_2O_5$  の吸収の外に  $975, 940, 920\text{ cm}^{-1}$  に中心をもつ三本の吸収がある。(これを A 吸収とする) V-C-5 では  $910 \sim 920\text{ cm}^{-1}$  に中心をもつ単一の巾広い吸収が認められ (これを B 吸



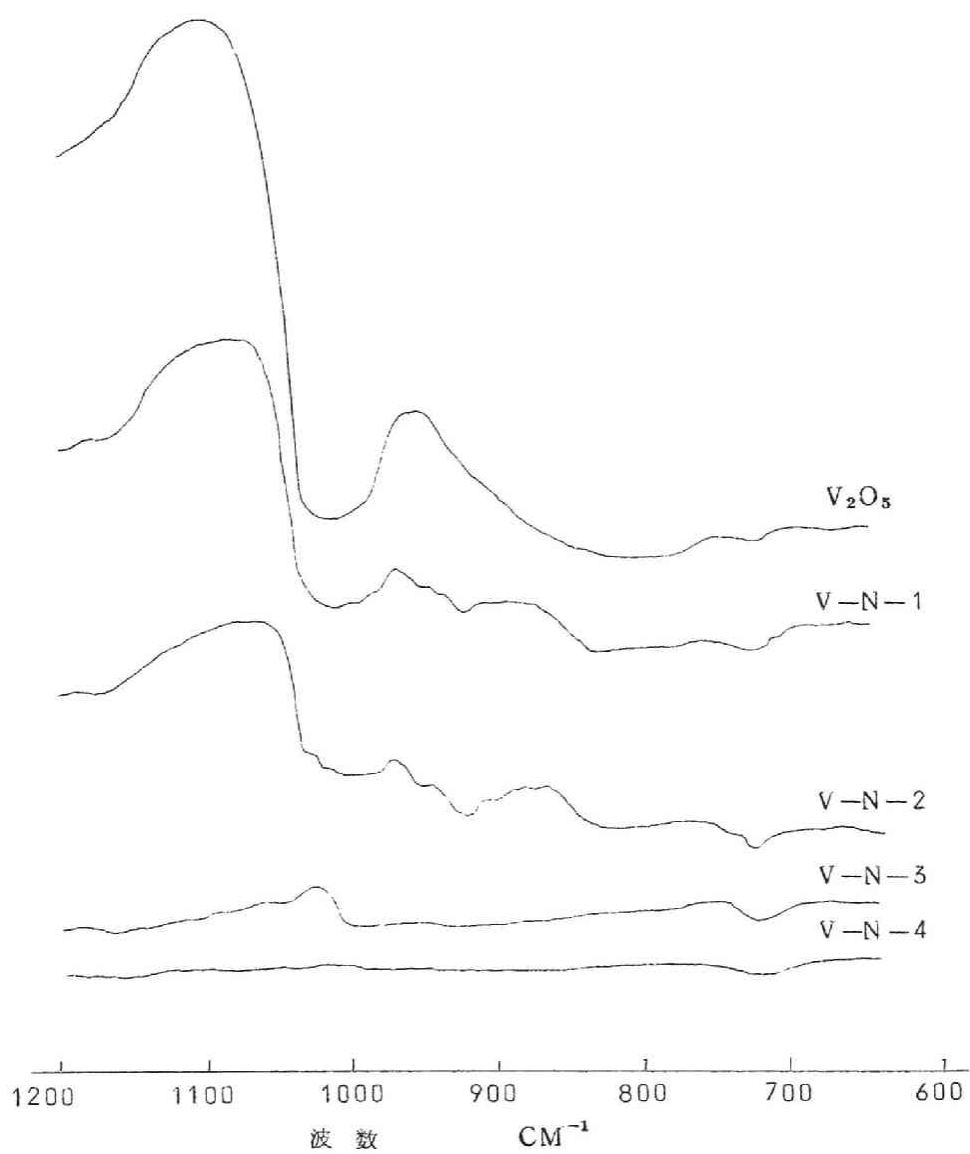
第 1—9 図  $V_2O_5$  の  $NH_3$  還元による X 線回折図の変化

収とする)，V—N—3では  $1000\text{ cm}^{-1}$  附近に弱い吸収がある（これを C 吸収とする）。V—N—4ではこの測定領域には吸収は認められなかった。（ $720\text{ cm}^{-1}$ ， $1180\text{ cm}^{-1}$  の吸収は  $Nu\text{joR}$  によるものである）



第 1-10 図  $\text{V}_2\text{O}_5$  の  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  還元による IR スペクトルの  
変化





第1-11図  $V_2O_5$  の  $NH_3$  還元による IR スペクトルの  
変化

## 考 察

### a) 赤外吸収スペクトルと構造との関係

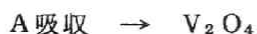
X線回折図と構造との対比は既に発表されている文献値から明確であるが<sup>28)</sup>、赤外吸収スペクトルと構造との対比はあまりなされていない。しかしここに得られた結果はX線回折図と良く対応しているので、赤外吸収と構造を対応づけ得ると考えられる。実際筆者以外にもFredericksonは多種のバナジウム化合物の赤外吸収を測定し、各化合物について特徴的なスペクトルを得ている。<sup>12)</sup>

そこでまずA吸収であるが、これはX線回折の結果と比較すると $V_2O_4$ によるものとの推測がつく。事実Fredericksonは $V_2O_4$ の吸収として、 $830, 890, 945, 980\text{ cm}^{-1}$ に中心をもつA吸収とよく類似した吸収を得ている。A吸収には $830\text{ cm}^{-1}$ の吸収は認め難いが、これは弱い吸収であるから、存在する $V_2O_5$ の $830\sim 850\text{ cm}^{-1}$ の吸収でマスクされたのであろう。また吸収の中心波長が少し異なっているが、還元試料中の $V_2O_4$ は $V_2O_5$ 中にあるため、核振動が影響を受けたのであろう。X線回折との対応とFredericksonの測定結果から、A吸収は $V_2O_4$ に極めて類似した構造に基づく吸収であるとしてよい。

次にB吸収であるが、この吸収はFredericksonの報告にはない吸収である。しかしX線回折との対応（V—C—5はX線的に均一な $V_{12}O_{26}$ となっている）から $V_{12}O_{26}$ に基づくものと考えた。

C吸収はX線回折とは対応しないが、Fredericksonが $V_2O_3$ に対して得た吸収と同一であることと、還元がかなり進んだ試料で認められることから、 $V_2O_3$ に基づくものとした。

よつて

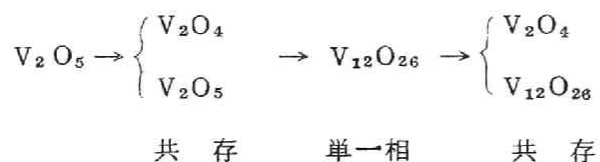


の対応がなりたつ。この対応から得られる相を第 1—2 表に記した。

この結果をみると，X 線回折の結果とはほぼ一致しているが，赤外吸収の変化の方が，より還元が進んだ状態を示している。還元が松浦の主張するように表面から進行するものとする，上記のことは，赤外吸収スペクトルの方が X 線回折よりも表面状態を反映していることになる。

#### b) $\text{V}_2\text{O}_5$ の還元過程

松浦は  $\text{V}_2\text{O}_5$  の還元過程を顕微鏡で追跡し，まず  $\text{V}_2\text{O}_5$  結晶表面の稜，角，Step に還元核が生成し，その還元核が生長することにより，還元が進むことを認めた。<sup>24)</sup> すなわち還元は結晶全体に一様に進行しない。このことと，筆者の得た実験結果はよく対応している。すなわち，アンモニア，シクロヘキサンのいずれによる還元も次のスキームで進行している。



つまり， $\text{V}_2\text{O}_4$  が次の還元段階への中間生成物として局所的に生成する。したがって松浦のいう還元核は  $\text{V}_2\text{O}_4$  類似の構造を有するものと考えられる。

$\text{V}_2\text{O}_4$  は  $\text{V}_{12}\text{O}_{26}$  よりもより還元された状態であるのに， $\text{V}_2\text{O}_5$  中にまず  $\text{V}_2\text{O}_4$  が生成することは興味深い。これは酸素の  $\text{V}_2\text{O}_5$  中の内部拡散が還元初期には極めて遅いため，部分的に  $\text{V}_2\text{O}_4$  になつてしまうとすれば説

明できる。事実これ迄多くの還元の動力学的研究によれば、還元初期では誘導期が存在し、その後拡散律速になることが知られている。<sup>29)</sup>

以上  $V_2O_5$  の還元過程を追跡し、X線回折法のみでなく赤外吸収法も構造変化の追跡に有効なること、還元初期には  $V_2O_4$  が生成することが明らかになった。

## § 1.2 酸化バナジウム触媒の活性中心<sup>20)</sup>

$V_2O_5$  が秀れた酸化触媒能を有する原因を研究した報文は、かなりあるが、それらは必ずしも満足な説明を与えていないように思われる。その理由は  $V_2O_5$  が示す諸特性のうちの一つにのみ大きく比重をかけているためであつて、この問題を考究するにあつては総合的な立場から行う必要がある。

今迄に得られた主要な実験結果をまとめると次のようになる。

a)  $V^{4+}$  の存在と密接な関係がある。即ち電気伝導度、磁化率などと触媒活性の間にしばしば平行関係がみられる。ただしバナジウムブロンズのような電気伝導度が極めて大きいもので非活性なものがある。<sup>30)</sup>

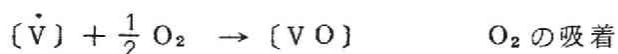
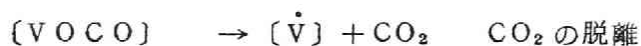
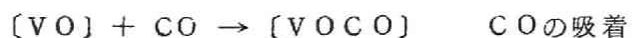
b) 酸化反応中触媒はやや還元状態になつている。<sup>25)</sup> 但し  $V_2O_4$  は非活性である。

c) 触媒の被還元性、特にその初期速度と酸化活性とは平行関係にある。<sup>31)</sup>

d) 動力学的研究から、酸化剤である酸素は解離吸着している。<sup>32)</sup>

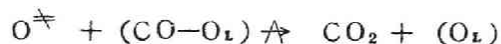
これらの事実を説明し得る機構を考えるためには，まず反応機作を明らかにし，次に活性中心がどのようなものであるかを知る必要がある。

まず反応機作であるが Hughs らは CO 酸化反応に対して動力学的研究から次の機構を提出している。<sup>32)</sup>



ここで [ ] は触媒表面をあらわす。

また安井らは次のような機構を提出している。<sup>33)</sup>



$O_v$  ,  $O_L$  は酸素欠陥，格子酸素を示し， $O^{\times}$  は活性酸素を示す。

これらは本質的に同一であつて  $V_2O_5$  の酸素原子が関与するいわゆる酸化還元機構である。

これに対して Поппер<sup>34)</sup> の反論があるが，彼の実験方法ならびに触媒組成に疑問の点があり，b) c) d) の事実から筆者は Hughs , 安井らの酸化還元機構が正しいと考える。

そこで，筆者は CO の吸着中心がどのようなものかについて本節で考究し， $SO_2$  の吸着についても検討した。

### § 1. 2. 1 ガス吸着に伴う $V_2O_5$ の赤外吸収の変化<sup>20)</sup>

前項までの研究で明らかなように、 $V_2O_5$  には二重結合的にバナジウムと結合している酸素があり、この  $V=O$  結合が  $V_2O_5$  の触媒活性に重要な役割を果しているものと考えられる。

そこで以下この  $V=O$  結合の性格が  $CO$  の吸着によりどのような変化をするか追求した。

まず本節では  $CO$  および  $SO_2$  の吸着による赤外吸収の変化を、次節では  $ESR$  吸収の変化を調べた結果について述べる。

#### 実験方法

試料は  $NH_4VO_3$  を熱分解して得た  $V_2O_5$  を用いた。(§ 1. 1. 2 参照)

$CO$  吸着は通常の真空装置を用い、 $V_2O_5$  をまず  $500^\circ C$  で2時間真空排気した後、蟻酸分解から得た  $CO$  を  $20\sim 180 mmHg$  の圧で導入し、 $100\sim 450^\circ C$ 、 $15\sim 120$  分間静置することにより行なつた。

この処理の後試料をこの雰囲気のまま冷却し、大気中にとり出し、赤外吸収、磁化率、 $X$ 線回折の測定を行なつた。これらの装置は § 1. 1. 2、1. 1. 3 で述べたものと同一である。

#### 実験結果

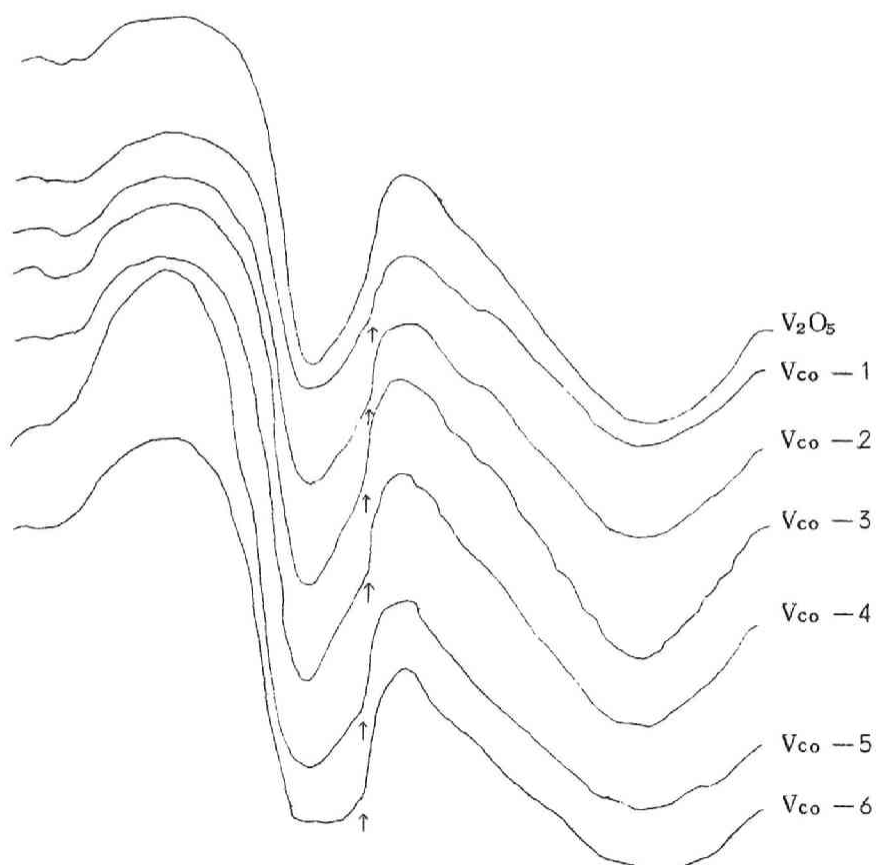
$CO$  吸着の条件を 第 1—3 表に示した。

これらの試料の  $X$ 線回折図は  $V_2O_5$  の回折図と全く同一であつて、表に示した処理で構造的な変化はおこつていない。また後に述べるように赤外吸収スペクトルにも § 1. 1. 3 で述べたような低酸化物の生成を示す吸収は

第 1-3 表 CO 吸着条件および磁化率

試 料	CO 圧 (mmHg)	温 度	時間 (mins)	$\chi_g \times 10^6 \text{ emu/g}$
V <sub>co</sub> - 1	176	450°C	120	0.382
V <sub>co</sub> - 2	103	450	"	0.378
V <sub>co</sub> - 3	30	450	"	0.365
V <sub>co</sub> - 4	170	360	"	0.377
V <sub>co</sub> - 5	171	250	"	0.378
V <sub>co</sub> - 6	329	150	"	0.367

波数 (cm<sup>-1</sup>)      1100                  1000                  900                  800



第 1-12 図 CO 吸着による V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の赤外吸収スペクトルの変化

得られなかった。一方表の最右欄に示したように磁化率は  $V_2O_5$  の値  $0.353 \times 10^{-6}$  e.m. u/g に比べ、わずかに大きくなっており、 $V^{4+}$  が増大していることを示している。

次にこれらの試料の赤外吸収スペクトルを第 1—12 図に示した。

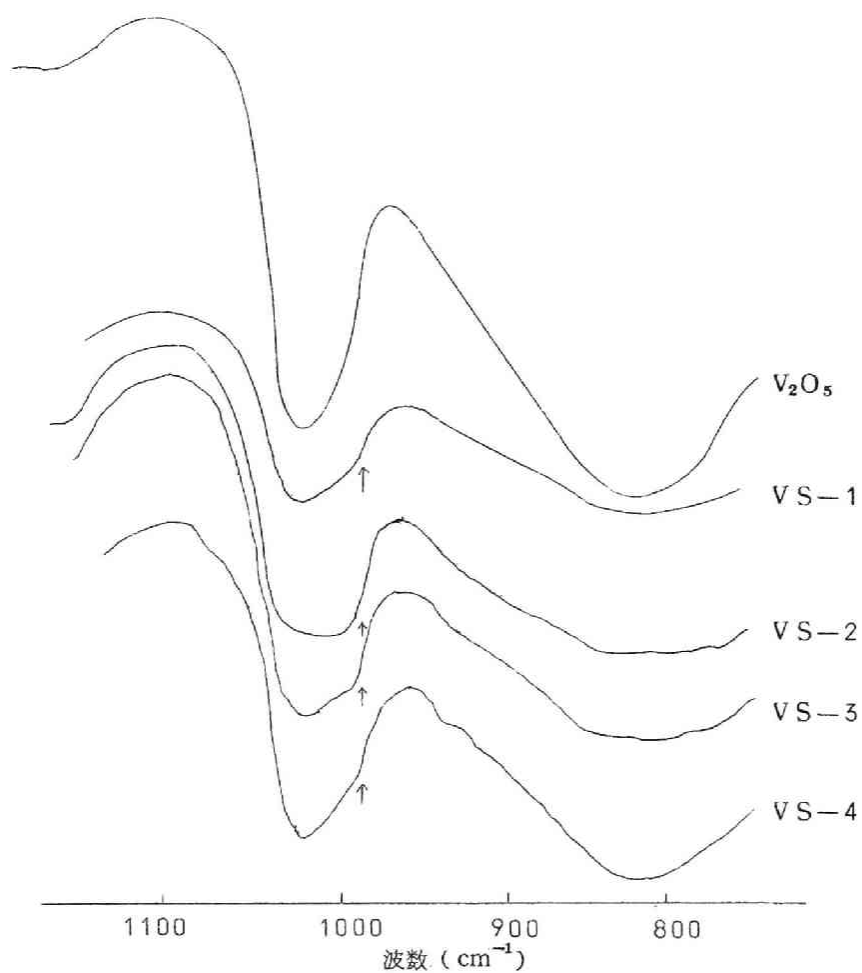
図から明らかなように CO で処理しても、スペクトル全体としての形は変化を受けていない。しかし CO 吸着に伴い  $V=O$  伸縮に基づく  $1025\text{ cm}^{-1}$  に中心を持つ吸収に肩が生じる。その位置は  $980 \sim 1000\text{ cm}^{-1}$  附近である。この肩がもつとも顕著にあらわれた  $V_{co}-6$  を  $350^\circ\text{C}$  で空気中で加熱するとこの肩は消失し吸収スペクトルは完全に CO 処理前の状態に戻った。一方  $830\text{ cm}^{-1}$  の吸収は CO 吸着によつてほとんど変化しなかった。

同様な実験を  $SO_2$  の吸着に対してもおこなつたが、吸着の条件と、吸着後の磁化率を第 1—4 表に、また赤外吸収スペクトルの変化を第 1—13 図に示した。 $SO_2$  は市販ボンベ詰のものをシリカゲルで乾燥して使用した。

第 1—4 表  $SO_2$  吸着条件および磁化率

試 料	$SO_2$ 圧	温 度	時 間	$\chi_g \times 10^6$ e.m.u/g
$V_S-1$	174 mmHg	$435^\circ\text{C}$	120 min	0.433
$V_S-2$	173	350	120	0.393
$V_S-3$	171	250	120	0.342
$V_S-4$	256	140	120	0.360
$V_S-5$	174	350	15	0.360
$V_S-6$	175	350	60	0.382





第 1-13 図  $\text{SO}_2$  吸着による  $\text{V}_2\text{O}_5$  の赤外吸収スペクトルの変化

この場合も  $\text{CO}$  吸着と同様 X 線回折からは全く構造的な変化は認められず，赤外吸収スペクトルでは， $1000\text{ cm}^{-1}$  附近に肩が生ずることが判つた。

#### 考 察

まず，実験条件下では，X 線回折からも赤外吸収からも，§ 1.1.3 で述

べたような還元に伴う構造的な変化は認められなかつた。したがってCO  
あるいは、SO<sub>2</sub> はほとんどが吸着状態にあると考えられる。吸着種とし  
て安井らが推測しているCO<sub>3</sub> コンプレックスのようなものも当然考えら  
れるが<sup>35)</sup>、この実験のみから明らかににはできない。本質的なことは、磁化  
率、赤外吸収の変化 がガス吸着によつてひきおこされた点にある。

磁化率の変化から明らかのように5価のバナジウムイオンの還元が起つ  
ている。しかし構造的な変化は生じていない。よつてガス吸着により、  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の構造のまま表面のバナジウムイオンが4価になつたと考えざるを  
得ない。

さて、赤外吸収にあらわれた980~1000 cm<sup>-1</sup>の吸収であるが、これ  
がV<sup>4+</sup> = 0 に基くものであることを次のように推論した。

すなわち § 1. 1. 2 で信頼性が確められた Gordy の式

$$\nu = 1307 \sqrt{k/\mu} \quad \text{記号は § 1. 1. 2 参照}$$

$$k = 1.67 N \left( \frac{\chi_A \cdot \chi_B}{d^2} \right)^{3/4} + 0.30$$

においてO<sup>2-</sup>、V<sup>4+</sup>の電気陰性度として、それぞれ3.5と1.7を用い<sup>16)</sup>、  
d = 1.54 Å、N = 2 とすると力の定数kの値として

$$k = 6.95 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$

が得られこれから

$$\nu = 987 \text{ cm}^{-1}$$

となり、これは実験結果とよく一致している。

このように Gordy の式から問題の吸収は  $V^{4+} = 0$  にもとづくものと推論されるが、さらに Frederickson は  $VOCl_2$ ,  $VOSO_4$  ( $V^{4+} = 0$  を含む) の赤外吸収を測定し、 $980 \sim 990 \text{ cm}^{-1}$  に吸収を有するスペクトルを得ている。<sup>12)</sup>

したがって  $V_2O_5$  に CO あるいは  $SO_2$  が吸着した結果生じた  $980 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  の吸収は  $V^{4+} = 0$  に基くことは明らかである。

ところで、CO,  $SO_2$  とともに電子供与体として吸着されることが吸着に伴う物性変化から知られており<sup>35)</sup>、これらガスの吸着によつて、 $V = 0$  の一部が  $V^{4+} = 0$  になつたと思われる。

ただし、§ 1.1.2 で述べたように  $V_2O_5$  中では電子は局在していないと考えられ、またこれらのガスの吸着によつて電気伝導度が増加すること<sup>35)</sup>からも、特定の  $V = 0$  結合に電子が局在しているのではなく、バナジウム原子の電子密度がガス吸着により大になつたと考えるのが妥当であろう。したがつて、本実験のみから、CO あるいは  $SO_2$  の吸着中心が、 $V = 0$  であるとは結論できないが、次節の ESR 吸収の結果を併せ考えると  $V = 0$  にこれらのガスが吸着したためにバナジウム原子の電子密度が高まることが推論される。

#### § 1.2.2 担持 $V_2O_5$ 触媒の ESR 吸収<sup>22)</sup>

§ 1.1.2 で述べたように  $V_2O_5$  は、酸素欠陥のために存在する  $V^{4+}$  による ESR 吸収を与える。しかし  $V_2O_5$  単体では巾広い吸収しか与えない。これは  $V^{4+}$  間の相互作用と電子の非局在性によるものである。そこで  $V^{4+}$

間の相互作用を減らす目的で、 $V_2O_5$  を担体に担持させた試料について CO 吸着を行ない、その ESR を測定し、ガス吸着に対する活性中心を探求した。

#### 試料および実験法

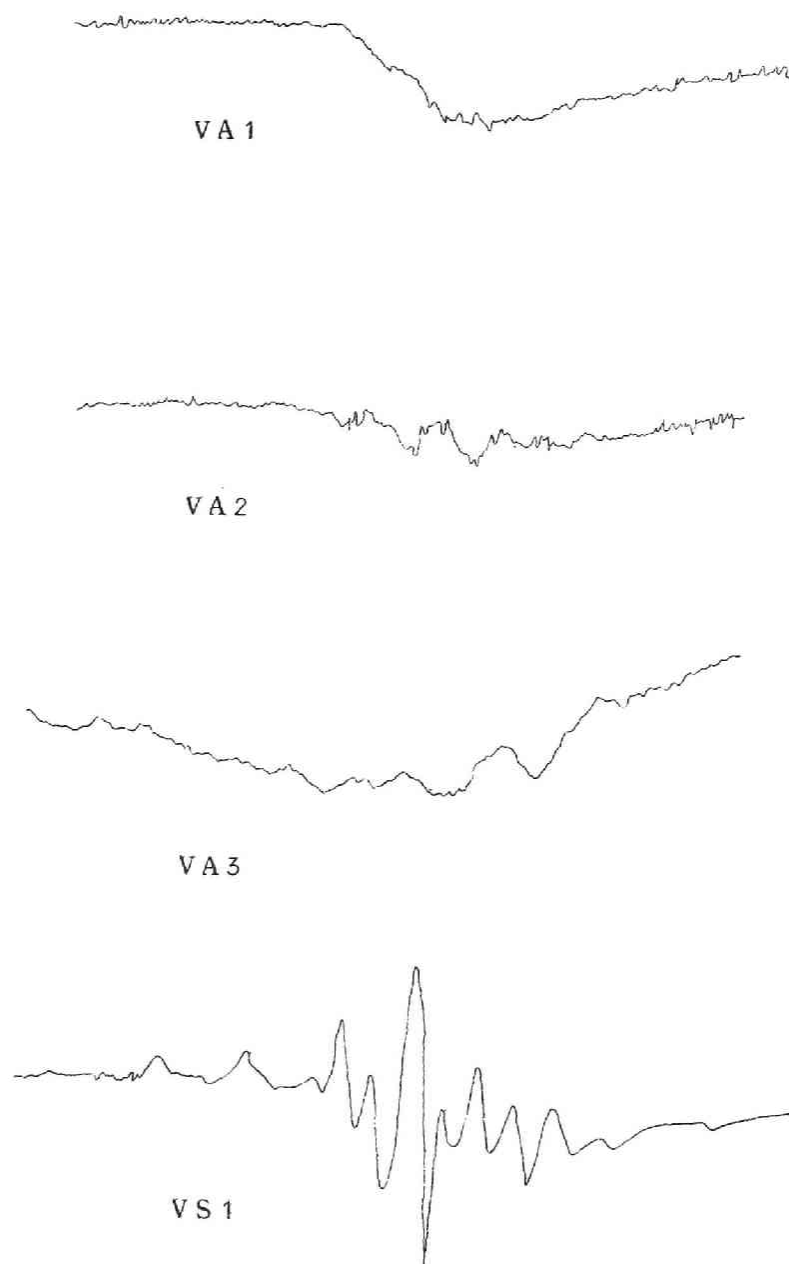
担体は住友の  $\gamma$ -アルミナ（表面積  $180\text{m}^2/\text{g}$ ）を選び、これに  $V_2O_5$  にして所定濃度になるように、 $NH_4VO_3$  を浸漬し、 $450^\circ\text{C}$ 、4 時間乾燥空气中で仮焼し、 $V_2O_5$ - $\gamma$ - $Al_2O_3$  の試料を調製した。

$V_2O_5$  を  $20\text{wt}\%$  含む試料の X 線回折は、 $\gamma$ - $Al_2O_3$  と  $V_2O_5$  の回折線を与え、この調製法で  $NH_4VO_3$  は完全に熱分解していることが確かめられた。 $V_2O_5$  が低濃度（ $3\text{wt}\%$ ）の試料では、X 線回折図は  $\gamma$ - $Al_2O_3$  の回折線のみであつたが、高濃度の試料の結果からみて、 $NH_4VO_3$  は完全に分解していると思われる。

この  $V_2O_5$ - $\gamma$ - $Al_2O_3$ （ $V_2O_5$   $3\text{wt}\%$ ）を通常の真空装置で、まず  $350^\circ\text{C}$  で 4 時間排気した後常温と  $190^\circ\text{C}$  で CO 圧をそれぞれ  $150$  と  $239\text{mmHg}$  で CO 吸着を行ない、その雰囲気のまま石英アンプルに移し § 1.1.2 で述べた装置を用いて ESR 吸収を測定した。

#### 結果及び考察

$\gamma$ - $Al_2O_3$  に  $V_2O_5$  を担持させた試料は  $V_2O_5$  単味と同様な弱い広巾の ESR 吸収を与えた。（第 1-14 図 VA1）次に室温、 $190^\circ\text{C}$  で CO を吸着させると、VA2）、VA3）のように弱い h. f. s. があらわれた。室温で吸着させた試料を、この温度で排気すると、スペクトルは VA1 に戻り、CO 吸着に伴う効果は可逆的であつた。こゝであらわれた h. f. s. の



第1-14図 CO吸着による $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上の $\text{V}_2\text{O}_5$ のESR吸収変化

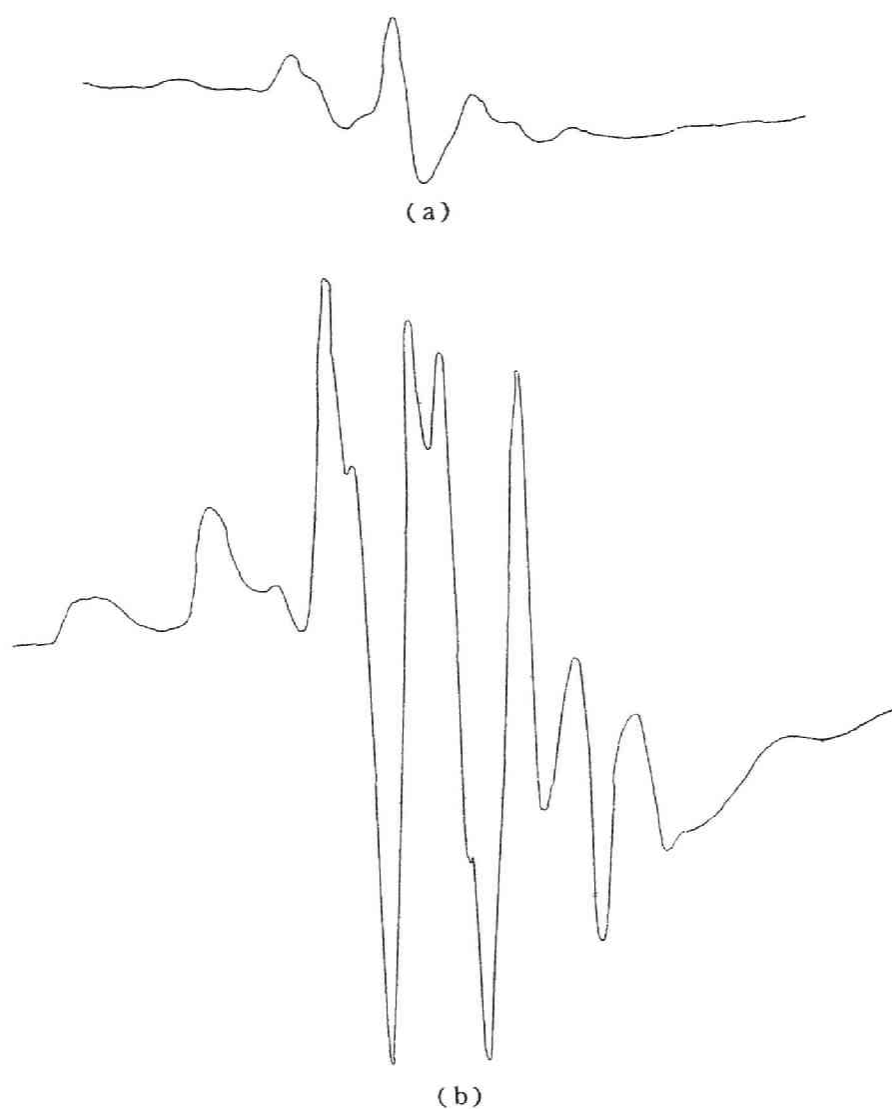
帰属を決定するために， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  に  $\text{VOSO}_4$  を 0.5 % 浸漬し，室温で真空処理した試料の ESR 吸収を測定し，VS 1 図を得た。VA 2)，VA 3) は VS 1) に比べ弱い，VS 1) の特徴を具えている。一方明らかに VS 1) は  $\text{VO}^{2+}$  イオンが  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  に担持された結果与えた ESR スペクトラムであるから，VA 2) VA 3) も  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上での  $\text{VO}^{2+}$  イオンの生成を物語っている。しかも常温においてこの h. f. s が可逆的に生成することは，担持されている  $\text{V}_2\text{O}_5$  の構造は変化せず，CO 吸着によつて  $\text{VO}^{2+}$  が生成したことになる。

また  $\text{V}_2\text{O}_5$  は  $250^\circ\text{C}$  以下では CO によつて還元されないことが知られているから<sup>36)</sup>， $190^\circ\text{C}$  で得たスペクトルも CO の吸着によるものである。

CO 吸着によつて  $\text{VO}^{2+}$  イオンが可逆的に生成することは， $\text{V}_2\text{O}_5$  表面にある  $\text{V}^{5+}=\text{O}$  に電子供与性である CO が吸着し， $\text{V}^{5+}=\text{O}$  を  $\text{V}^{4+}=\text{O}$  にしたとすれば最も自然に説明がつく。

単味の  $\text{V}_2\text{O}_5$  に CO を吸着させても h. f. s が得られないが， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  に担持させると，h. f. s が観測されたことは，担体上に分散することにより， $\text{V}_2\text{O}_5$  は極めて小さな微結晶となつており，電子が， $\text{V}_2\text{O}_5$  単味に比べて局在化し易くなつてゐるためであろう。

CO を吸着する前の担持  $\text{V}_2\text{O}_5$  も，極く僅か不対電子を有しており，担体上に分散させることによつて，電子が局在化されやすくなつてゐるとすれば，CO を吸着しない試料でも h. f. s が観測される筈であるが本実験では認められなかつた。これは存在する不対電子の数が少量のため，装置の感度以下となつて，h. f. s が認められなかつたのであつて，その後装置を改良し感度を約 100 倍高めた所，h. f. s が認められた。(第 1—15 図 a) この場合常温で  $\text{SO}_2$  を導入すると，h. f. s の吸収強度



第 1 - 1 5 図  $V_2O_5-\gamma Al_2O_3$  触媒の E S R  
 $V_2O_5$  7 wt %

(a) 試料調整後  $370^\circ C$  2 時間真空排気

(b) (a) に  $SO_2$  を吸着させたもの

$SO_2$  圧  $200 mmHg$  室温

装置条件は (a) (b) 同一

は第 1-15 図 b) のように増大した。

したがって、本実験の試料のごとく担体につけた  $V_2O_5$  においては、電子はバナジウム原子にかなり局在していると考えられ、このことは、ガス吸着にあずかつた  $V^{5+} = 0$  が  $V^{4+} = 0$  に変化すると考えてよいことを意味する。

すなわち本実験によつて、 $CO$ 、 $SO_2$  などの吸着点は、 $V_2O_5$  表面の  $V^{5+} = 0$  であることの実験的裏づけが得られたわけである。

## 総 括

本章では、まず  $V_2O_5$  触媒の構造を知るために、これ迄の物性測定では測定されていなかった赤外吸収と ESR 吸収を測定し、その結果、 $V = 0$  にもとづく赤外吸収と、 $V^{4+}$  にもとづく ESR 吸収が認められた。ただし、ESR 吸収が単一の吸収であり、低温で測定すると、吸収巾が増大することから、 $V^{4+}$  は孤立していないと結論した。

次に  $V_2O_5$  の還元に伴う構造変化を X 線回折と赤外吸収法により追跡し、 $V_2O_5$  からまず局所的に  $V_2O_4$  が生成し、 $V_2O_5$  と  $V_2O_4$  が共存する段階を経て、全相が  $V_{12}O_{26}$  となり、更に  $V_2O_4$  となつて行くことを認めた。また赤外吸収法が、構造解析の手段になることが判かつた。

$V_2O_5$  のガス吸着中心を探索する目的で、 $CO$ 、 $SO_2$  の吸着に伴う赤外吸収の変化を調べた結果、これらのガスが吸着すると  $V^{4+} = 0$  が生成する



ことを Gordy の式と類似化合物の赤外吸収から推論した。次いで  $V_2O_5$  を  $\gamma-Al_2O_3$  に担持した試料について  $CO, SO_2$  吸着に伴う ESR 吸収の変化を測定したところ、 $V^{4+}=0$  にもとづく h. f. s が観測され、これからガスは  $V_2O_5$  表面にある  $V^{5+}=0$  に吸着することを結論した。

## 第 1 章 文献

- 1) J. A. A. Ketelaar, Z. Krist., 95 9 (1936)
- 2) A. Byström et al, Acta. Chem. Scand., 4 1119 (1950)
- 3) J. Boros, Z. Phys., 126 721 (1949)
- 4) 河口, 日化, 75 94, 835, (1954)

### 第 6 回触媒討論会講演集 (1958)

- 5) V. Yurkov, Zhur. Eksptl i Teoret. Fiz., 22 223 (1952)
- 6) 多羅間, 寺西, 安井, 日化, 81 1038 (昭 35)
- 7) 河口, 日本化学会秋季講演会 K16 (1959)

### $V_2O_5$ 系酸化物の物理化学的性質に関する研究 第 3 章 6 節

- 8) W. Klemm et al, Z. Anorg. Chem., 242 63 (1939)
- 9) 河口, 日本化学会 11 年会 3J06 (1958)

### $V_2O_5$ 系酸化物の物理化学的性質に関する研究 第 3 章 5 節

- 10) 多羅間, 寺西, 工化, 55 68 (1952)
- 11) 化学便覧 p913 丸善 (1958)
- 12) L. D. Frederickson Jr, Anal. Chem., 35 818 (1963)

- 13) F. Miller and L. R. Cousins, J. Chem. Phys., 26 329  
(1957)
- 14) R. C. Gore, Discussion Faraday, Soc., No. 9 p 138  
(1950)
- 15) W. Gordy, J. Chem. Phys., 14 305 (1946)
- 16) W. Gordy and W. Thomas, J. Chem. Phys., 24 439 (1956)
- 17) K. Tarama, S. Teranishi, S. Yoshida, H. Yoshida,  
Bull Chem. Soc. Japan, 34 1185 (1961).
- 18) K. Hirota, K. Kuwata, Bull. Chem. Soc. Japan, 36  
229 (1963)
- 19) 物性物理学講座 7巻 磁気共鳴吸収
- 20) 多羅間, 寺西, 吉田, 日本化学会 17年会 1V02 (1964)
- 21) K. Tarama, S. Teranishi, S. Yoshida,  
The proceedings of the 3rd Int. Congr. on Catalysis  
I-8 (1964)
- 22) 多羅間, 寺西, 吉田, 田村, 石田, 工化, 68 1499 (1965)
- 23) 多羅間, 寺西, 工化, 55 68 (1952) ibid 56 302 (1953)
- 24) 松浦 日化, 82 419 (1961)
- 25) G. L. Simard et al Ind. and Eng. Chem., 47 1424 (1955)
- 26) F. Aebi Helv. Chim Acta., 31 8 (1948)
- 27) 多羅間, 寺西, 吉田 触媒 6 299 (1964)
- 28) American Society for Testing Materials (ASTM)  
alphabetical and Numerical Index of X-Ray
- 29) 松浦 日化, 82 276 (1961)

- 30) В. Я. Вольфсон et al, КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 5 1100 (1964)
- 31) 多羅間他, 日化 82 438 (1961)
- 32) M. F. Hughs et al, J. Phys. Chem., 59 388 (1955)
- 33) 多羅間, 寺西, 安井, 日化, 81 1034 (1960)
- 34) В. А. Ройтер КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 1 63 (1960)
- 35) 多羅間, 寺西, 安井, 日化, 81 1038 (昭和35)
- 36) 安井, 五酸化バナジウムの物性とその触媒活性 p 69

## 第 2 章 五酸化バナジウム－三酸化モリブデン系触媒の構造と活性

$V_2O_5$  は単独で触媒として使用されることもあるが，多くの場合助触媒を加え，二元系，時には三元系触媒として用いられる。加えられる助触媒は次の三種に大別される。すなわち i) 六族遷移金属の酸化物 ( $MoO_3$  ,  $WO_3$  など) ii) アルカリ金属の酸化物又は硫酸塩 ( $K_2O$  ,  $K_2SO_4$  など) iii) その他 ( $P_2O_5$  など)

本章では  $MoO_3$  を含む触媒の構造変化，物性変化を研究し，この系の酸化活性との関連性を調べた。

この系の触媒作用については多羅間，寺西<sup>1)</sup> によつて先駆的な研究が行なわれ， $MoO_3$  の添加によつて有効表面積が約 1/10 に減少するにも拘らず， $V_2O_5$  と  $MoO_3$  が固溶体を形成するために生じる格子欠陥の存在が活性向上に役立つことが推論された。その後安井<sup>2)</sup>，河口<sup>3)</sup> らによつてこの系の物性がかなり詳細に測定され，固溶体の生成限界，格子欠陥の構造などが明らかにされた。

これらの諸結果に加え，これ迄測定されていなかった ESR 吸収，赤外吸収を測定し，触媒作用との関連を調べるのが本章の目的である。

## § 2.1 五酸化バナジウム—三酸化モリブデン系触媒の構造

この系に対するX線回折による研究として寺西<sup>1)</sup>, Magneli<sup>4)</sup>, 河口<sup>3)</sup>らの研究があり, いずれも $\text{MoO}_3$ が25~33mol%の範囲迄は置換型の固溶体が生成することを報じている。又寺西は状態図も作成している。しかし最近Munch<sup>5)</sup>らは固溶体は生成しないという報告を行なっている。筆者はX線回折計を用いて固溶体生成の事実を確かめ, 次にX線回折と赤外吸収法を利用してシクロヘキサンによる還元に伴うこの系の構造変化を調べた。

### § 2.1.1 $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{MoO}_3$ 系の結晶構造<sup>6)</sup>

本節の緒に述べたように $\text{V}_2\text{O}_5$ と $\text{MoO}_3$ は固溶体を生成することは既に報告があるが, これらはいずれもX線回折写真法によるものであるので, 精度のよいガイガー計数法によるX線回折計を用いて,  $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{MoO}_3$  溶融触媒の結晶構造を調べた。

#### 試料および実験装置

$\text{V}_2\text{O}_5$  は § 1.2.2 で述べたと同法で,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  の熱分解により調製し,  $\text{MoO}_3$  はモリブデン酸アンモン  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$  を  $450^\circ\text{C}$  4時間乾燥空气中で熱分解して得た。 $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{MoO}_3$  系触媒は, 上記の $\text{V}_2\text{O}_5$ と $\text{MoO}_3$ を所定のモル比に混合し磁性ルツボ中で $700^\circ\text{C}$ , 30分加熱溶融し

冷却後，メノウ乳鉢で，できるだけこまかく粉碎して得た。

触媒の外観を第2-1表に示した。純粋な  $V_2O_5$  は明橙色であるが  $MoO_3$  を加えると徐々に黒みを帯びて来る，これは低原子価のバナジウムイオンが生成するためと考えられる。

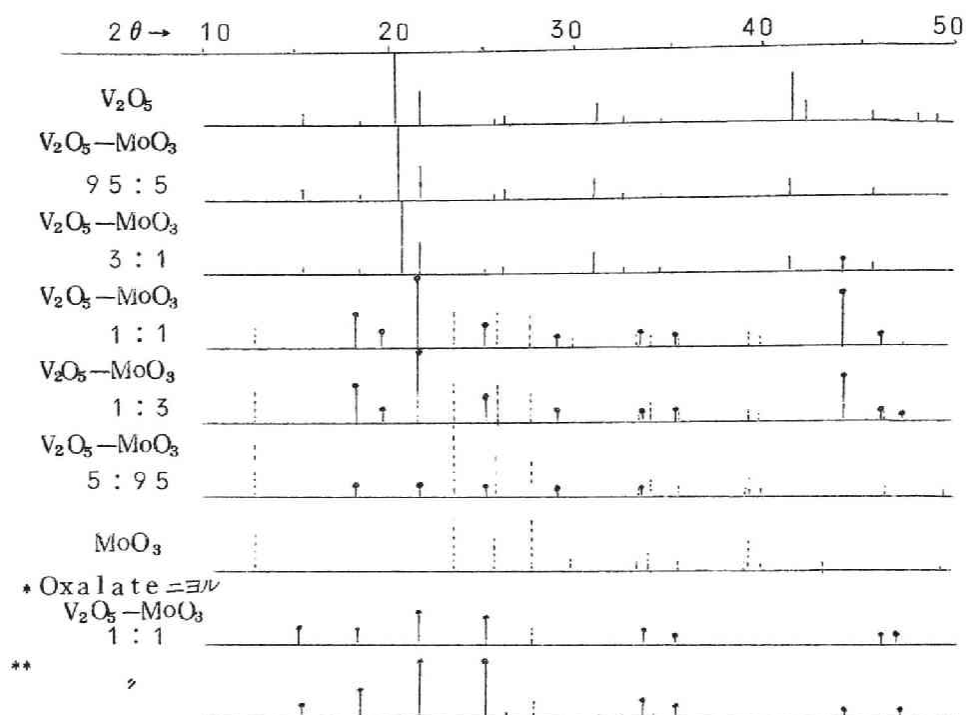
第2-1表  $V_2O_5-MoO_3$  系触媒の外観

$V_2O_5-MoO_3$ モル比	$MoO_3$ wt%	粉体の色	熔融後の状態
100: 0	0.0	明 橙	針状結晶，軟
95: 5	4.0	暗 橙	" , "
90: 10	8.1	暗 緑	微 結 晶 , "
85: 15	12.2	"	" "
80: 20	16.6	"	" "
75: 25	21.8	"	" "
70: 30	25.3	黒 緑	" やゝ硬
50: 50	44.1	"	" "
40: 60	54.3	黒 灰	" "
20: 80	76.0	"	焼結状態，硬
10: 90	87.7	灰	熔融せず
0: 100	100.0	黄 白	"

X線回折は京都大学資源工学教室に設置されている Philips 社製ノレコX線回折計を用いた。対陰極は銅を用い，常温で測定した。

#### 実験結果

X線回折のダイアグラムを第2-1図に示した。この図から明らかなように  $MoO_3$  が 25mol% 以下の試料では  $V_2O_5$  の回折線と殆んど同一の回



第 2-1 図  $V_2O_5-MoO_3$  触媒，X 線回折ダイアグラム

—— は新相を示す

\*, \*\* は過酸溶液より調整

\* 焼成条件  $450^{\circ}C$  6 時間

\*\* 焼成条件  $450^{\circ}C$ ，6 時間の後更に  $550^{\circ}C$  1 時間

折線を与えている。ただし  $V_2O_5$  の最強線である  $d = 4.37$  の回折線が  $d$  の小なる方へ移行し  $MoO_3$  25mol % の試料では  $d = 4.30$  となつた。これは  $c$  軸方向の格子間距離 {  $(001)$  面の面間隔 } が  $MoO_3$  の添加により少し縮まることを示す。一方  $a$  軸， $b$  軸方向にはほとんど変化があらわれなかつた。

$MoO_3$  を 25mol % 以上含む試料では，新しい回折線があらわれ，

$\text{MoO}_3$  50mol %までは、この新しい回折線と $\text{V}_2\text{O}_5$ の回折線が重複し  
 $\text{MoO}_3$  50mol %以上では新しい回折線と $\text{MoO}_3$ の回折線が重複してあ  
られる。

### 考 察

$\text{MoO}_3$ の含量が25mol %以下では、殆んど $\text{V}_2\text{O}_5$ と同一の回折図で、  
しかも(001)面の面間隔が $\text{MoO}_3$ の含量と共に減少したことは、バナ  
ジウムの格子点がモリブデンによつておき代わつた、いわゆる置換型の固  
溶体が生成していることを示している。このことはバナジウム(V)イオ  
ンのイオン半径( $0.59\text{\AA}$ )とモリブデン(VI)イオンのイオン半径( $0.62\text{\AA}$ )  
がほぼ等しいことと、 $\text{V}_2\text{O}_5$ の結晶構造と $\text{MoO}_3$ の結晶構造が類似し  
ていることからもうなずける。

固溶限界が25mol %であることは河口的の結果と一致し、寺西らの結果  
とは異なっているが、寺西らは相図から33mol %迄固溶するとの結果を  
得ており、<sup>1)</sup>X線回折による直接的方法ではないので、河口および筆者の結  
果の方が正しいと考える。<sup>3)</sup>

最近Munch,<sup>5)</sup>らも、この系について研究し $\text{V}_2\text{O}_5$ に $\text{MoO}_3$ が固溶しな  
いとの報告をしている。彼等の根拠は、面間隔に変化がなかつたことにあ  
るが、筆者および河口的の結果は明らかに面間隔の減少が認められており、  
この不一致の原因は不明である。

またMunchも新しい相を見出しており、その組成を $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ とし  
ている。これは $\text{MoO}_3$ のモル%にすると57mol %となる。

筆者が得た新しい相の回折線とMunchのそれを比較すると第2-2表  
に示したようにほぼ一致しており、組成も筆者の試料では $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$



第2-2表  $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$  のX線回折

筆者による		Munchによる	
面間隔 (Å)	強度	面間隔	強度
4,818	20	4,833	30
4,525	5	4,557	10
4,092	100	4,118	100
3,548	20	3,558	50
3,222	35	3,228	45
2,687	10	2,696	40
2,642	10	2,642	35
2,550	3	2,551	10
2,051	40	2,060	60
1,934	5	1,932	20

が1:1附近であるから、両者の結果はほぼ一致している。

### § 2.1.2 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ 系触媒の還元過程<sup>8)</sup>

$\text{V}_2\text{O}_5$  に  $\text{MoO}_3$  を 2.0.5 wt% 添加した触媒においては、 $\text{O}_2$  の吸着量およびベンゼン酸化の全反応率は  $\text{V}_2\text{O}_5$  単独触媒に比べ小であるが、無水マレイン酸への有効反応率は大きく、一方この触媒は、 $\text{V}_2\text{O}_5$  単独より反応条件 (300°C 以上) で還元され難い。<sup>1)</sup> これらの結果から反応条件で  $\text{V}_2\text{O}_5$  の結晶構造を保持していることが、選択率向上に役立っているであろうと推測されている。

そこで本節では  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$  触媒の還元過程を構造化学的に詳細に追

跡し，構造と活性との関連を採る一助とした。

#### 試料および実験法

試料  $V_2O_5-MoO_3$  触媒は，§ 2.1.1 と同様な溶融法により得た。組成は，固溶限界でありまた後の § 2.2.3 に述べるように最高の酸化活性を示す  $MoO_3$  25mol% を選んだ。

還元剤としてはシクロヘキサンを選んだ。これは還元条件を出来るだけ制御しやすい低温度でゆるやかな還元を行うためである。市販特級のシクロヘキサンを金属ナトリウムで乾燥し，蒸溜して使用した。

また高温での還元にはアンモニアガスを用いた。アンモニアガスは市販ボンベ詰めをシリカゲルで乾燥して用いた。

#### 実験法

シクロヘキサンによる還元 試料 300~500mg を  $C_6H_{12}$  30ml と共にガラス管に入れ，ガラス管ごとオートクレーブにチャージし，器内の空気を  $N_2$  で置換した後，80~260°C で5時間保つた。このとき  $N_2$  圧が処理温度におけるシクロヘキサン蒸気圧より大になるようにした。

アンモニアによる還元 試料約 1g を通常の流通法の装置で還元した。

X線回折 島津製作所製 GX-3B 型 X線回折計を対陰極銅で使用した。

赤外吸収 島津製作所製 IR-27 型赤外吸収計を使用し Nujo 法で測定した。

#### 実験結果

試料の還元条件を第 2-3 表に示し，各試料の  $C_6H_{12}$  還元による X線回

折図の変化を第 2-2 図に又赤外吸収の変化を第 2-3 図に示した。

第 2-3 表  $V_2O_5$ - $MoO_3$ 触媒 ( $MoO_3$  2.5mol%) の還元条件  
および還元試料の相組成

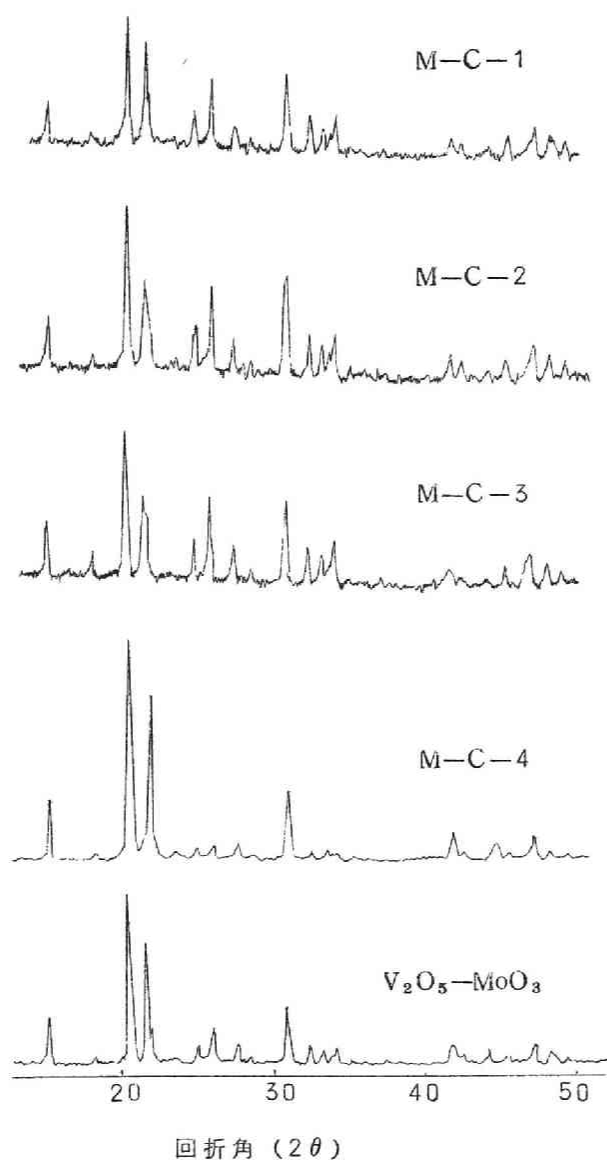
試 料	処 理 条 件		還 元 試 料 中 の 相	
	温度(°C)	時 間	X線回折による	IR吸収による
M-C-1*	80	5 hrs	$V_2O_5$	$V_2O_5$
M-C-2	100	"	"	"
M-C-3	144	"	"	"
M-C-4	220	"	"	$V_2O_5 + V_2O_4$
M-C-5	280	"	"	"
M-C-6	300	"	"	$V_2O_5 + V_{12}O_{26} + V_2O_4$
M-C-7	400	"	$V_{12}O_{26} + V_2O_3$	—————
M-N-1**	350	15 mins	$V_2O_5 + V_2O_4$	$V_2O_5 + V_2O_4$
M-N-2	"	1 hr	$V_2O_5 + V_{12}O_{26}$	$V_{12}O_{26}$
M-N-3	400	"	$V_{12}O_{26} + V_2O_4$	—————

\* M-C 系列は  $C_6H_{12}$  による還元

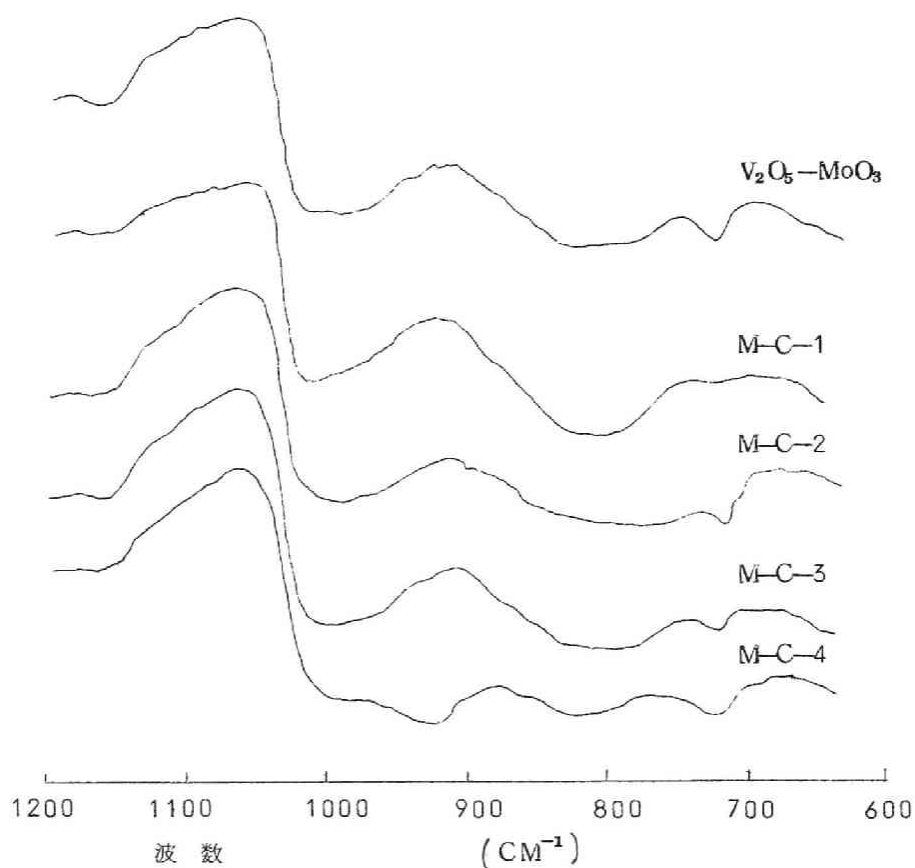
\*\* M-N 系列は  $NH_3$  による還元

第 2-2 図から明らかなように、この触媒を  $300^\circ\text{C}$  以下で  $C_6H_{12}$  によつて還元しても X 線回折図には本質的な変化はなく強度比が幾分変化するだけである。 $400^\circ\text{C}$  で還元した試料では  $V_2O_5$  単体を還元した場合に生じる  $V_{12}O_{26}$ 、 $V_2O_3$  に対応する回折線 ( $2\theta = 24.2^\circ, 33.0^\circ, 41.25^\circ$ ) が認められた。

次に赤外吸収であるが、まずこの触媒は第 2-3 図に示すように  $V_2O_5$



第 2-2 図  $V_2O_5-MoO_3$  ( $MoO_3$  2.5mol%) 触媒の  $C_6H_{12}$   
還元による X 線回折図の変化



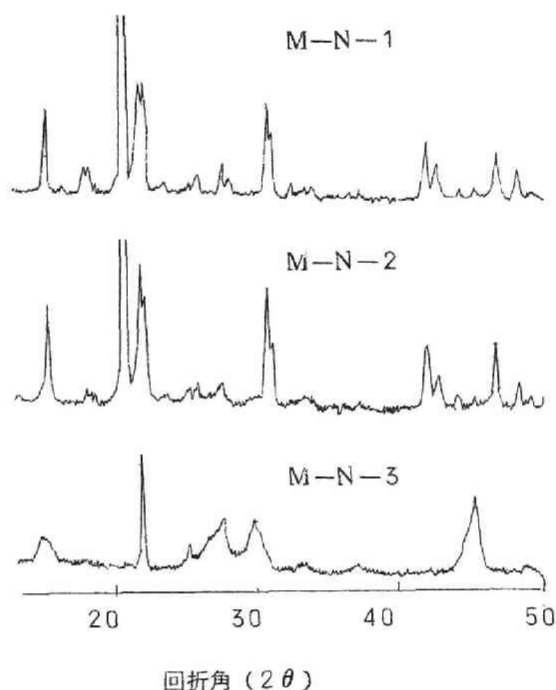
第 2-3 図  $V_2O_5-MoO_3$  ( $MoO_3$  25mol%) 触媒の  $C_5H_{12}$   
還元による IR スペクトルの変化

単味と殆んど同様な吸収を与える。赤外吸収図が  $V_2O_5$  と  $MoO_3$  の組成によつて変化する様子は次の § 2.2.1 で詳述し、ここでは、この吸収の還元による変化に注目する。

図から明らかなように M-C-3 迄は殆んど変化がなく、M-C-4、M-C-5 で、元の吸収に  $920 \sim 970 \text{ cm}^{-1}$  に中心を持つ吸収が重なつたものが得られた。M-C-6 ではもとの吸収が非常に弱くなり、 $940 \text{ cm}^{-1}$

に中心をもつ大きな吸収と，M-C-5 で認められた吸収とが重なっている。

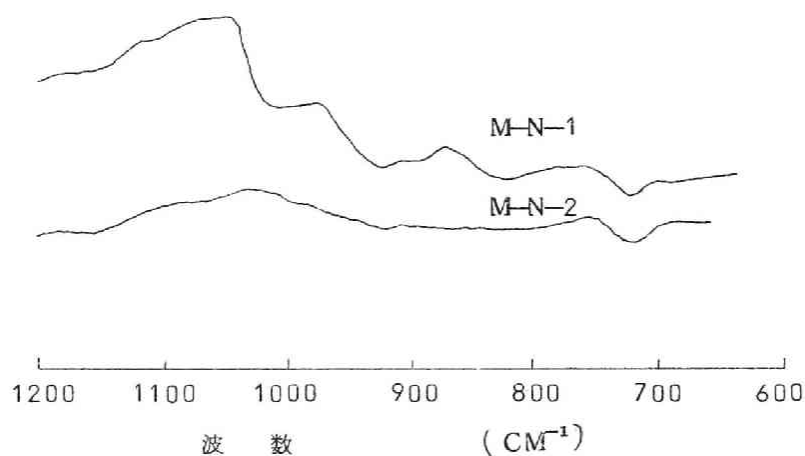
この触媒を $\text{NH}_3$  によつて還元したときのX線回折図と赤外吸収図の変化を第2-4図と第2-5図に示した。



第2-4図  $\text{V}_2\text{O}_5\text{--MoO}_3$  ( $\text{MoO}_3$  2.5mol%) 触媒の  
 $\text{NH}_3$  還元によるX線回折図の変化

X線回折図を調べると，M-N-1 には弱い $\text{V}_2\text{O}_4$  に対応する回折線があり，M-N-2には， $\text{V}_2\text{O}_4$  に対応する回折線はなく， $\text{V}_{12}\text{O}_{28}$  に対応する弱い回折線がある。また $400^\circ\text{C}$  で還元したM-N-3では $\text{V}_{12}\text{O}_{28}$  と $\text{V}_2\text{O}_4$  に対応する回折線が存在している。

$\text{C}_6\text{H}_{12}$ ， $\text{NH}_3$  による還元を通じて $\text{MoO}_3$ 又はその低酸化物に対応する



第 2-5 図  $V_2O_5-MoO_3$  ( $MoO_3$  2.5mol%) 触媒の  $NH_3$

還元による ~~×線回折~~ IR 吸収図の変化

回折線は認められなかった。

一方赤外吸収は M-N-1 では元の吸収と、M-C-5 で認められた  $920 \sim 975 \text{ cm}^{-1}$  に中心をもつ吸収が重なっている。M-N-2 では  $920 \text{ cm}^{-1}$  に弱い吸収が認められるのみであった。

## 考 察

まず注目すべきは、還元過程を通じて  $MoO_3$  又はその低酸化物の存在が認められなかったことである。このことはバナジウム原子の格子点を占めているモリブデン原子が均質に  $V_2O_5$  の格子点に分散したままで、還元が進行することを示している。

次に赤外吸収と構造との関連であるが、 $V_2O_5$  の還元過程を調べた § 1. 1. 3 と同様に  $920 \text{ cm}^{-1} \sim 975 \text{ cm}^{-1}$  に中心をもつ三本の吸収は  $V_2O_4$  構

造に依るもので， $910\text{ cm}^{-1} \sim 920\text{ cm}^{-1}$  の巾広い吸収を  $\text{V}_{12}\text{O}_{26}$  構造によるものとした。

その結果各試料に存在する構造を第 2—3 表にかかげた。この表と  $\text{V}_2\text{O}_5$  単味の還元過程で得られた第 1—2 表とを比較すると，この触媒でも  $\text{V}_2\text{O}_5$  と同様な還元過程をたどることが判る。すなわち最初  $\text{V}_2\text{O}_5$  構造であつたものが，まず部分的に  $\text{V}_2\text{O}_4$  構造を有したものになり（M—C—4，M—C—5）次いで  $\text{V}_{12}\text{O}_{26}$  構造が支配的となり（M—C—6），更に  $\text{V}_{12}\text{O}_{26}$  構造と  $\text{V}_2\text{O}_4$  構造の共存する相となる。ただしこの変化は  $\text{V}_2\text{O}_5$  単味の還元過程より不明確で  $\text{V}_2\text{O}_5$  構造が， $\text{MoO}_3$  の固溶によりかなり安定になることを示している。

また低酸化物構造が出現する温度をみると  $\text{V}_2\text{O}_5$  の場合よりも高く，この触媒が  $\text{V}_2\text{O}_5$  構造を  $\text{V}_2\text{O}_5$  単味より，より安定に保つことが判る。

さて第一章で  $\text{V}_2\text{O}_5$  触媒では，結晶表面に存在する  $\text{V}=\text{O}$  が活性中心であると結論したが，この系でも § 2.1.1 の X 線回折の結果および次節の赤外吸収の結果などから， $\text{V}=\text{O}$  が活性中心であると考えられる。

したがって  $\text{MoO}_3$  を添加することにより，構造的な耐還元性が増加したことは，反応中還元がおこつても構造的には  $\text{V}_2\text{O}_5$  構造を保ち，この  $\text{V}=\text{O}$  結合が消失することを防ぎ，安定した活性の保持に役立っているものと思われる。



## § 2.2 五酸化バナジウム—三酸化モリブデン触媒の物性と活性

前節では、 $V_2O_5$  に  $MoO_3$  を添加した系は  $V_2O_5$  単独よりも構造的に安定であることを確めた。したがって  $MoO_3$  の添加効果の一つは  $V_2O_5$  構造の安定化にあるが、本節では  $MoO_3$  の添加量を変えて物性の変化を調べ、 $MoO_3$  の構造の安定化以外の添加効果を研究した。

### § 2.2.1 $V_2O_5-MoO_3$ 系触媒の赤外吸収<sup>9)</sup>

第一章で述べたように  $V_2O_5$  触媒では特徴的な  $V=O$  結合が触媒作用に重要な役割を果たしている。したがってこの結合が  $MoO_3$  の添加によつて、どのような変化をするかは興味のあることである。一方  $V=O$  結合に基く赤外吸収が観測されることは § 1.1.2 に述べた通りである。よつて本節ではこの吸収が組成によつてどのような変化を受けるか調べた。

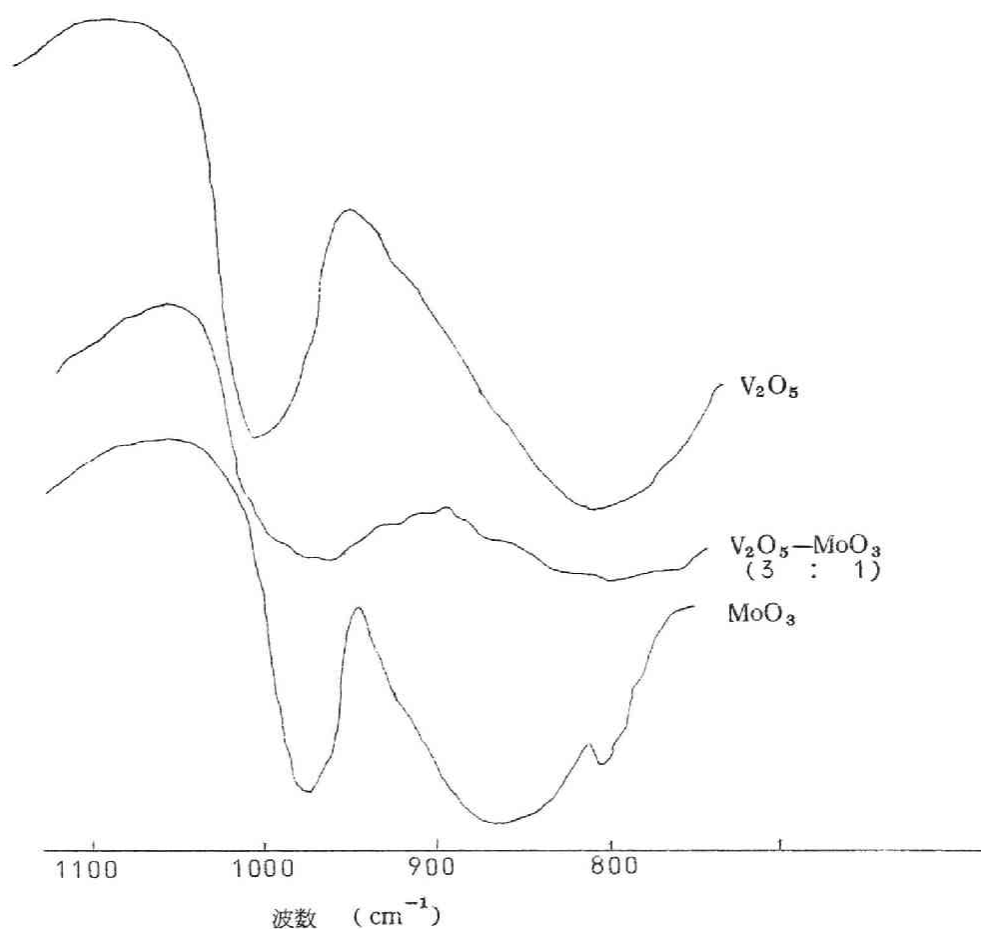
#### 試料および実験法

試料は § 2.1.1 で述べたのと同じの試料である。

赤外吸収は、日本分光製赤外吸収計を用い **Nujol** 法で測定した。

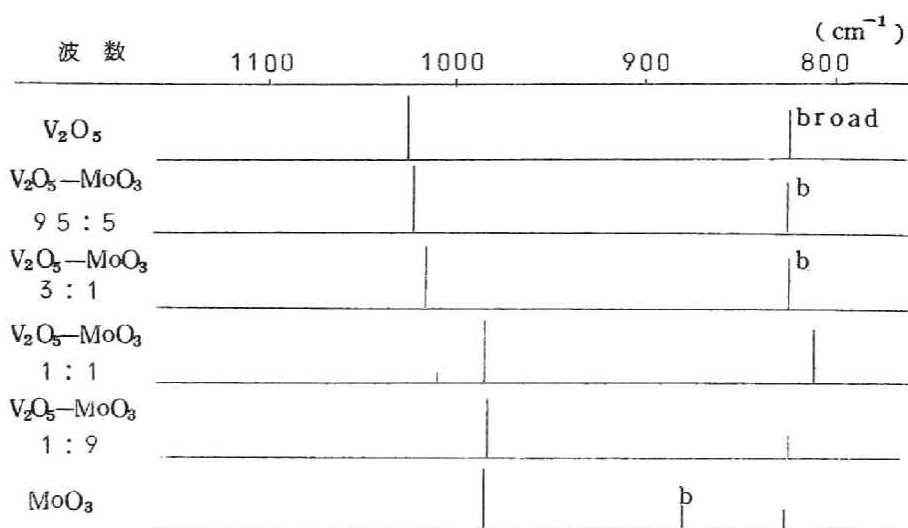
#### 実験結果

代表的なスペクトルを第 2—6 図に、また各試料のダイアグラムを第 2—7 図に示した。



第 2-6 図  $V_2O_5$ - $MoO_3$  系触媒の赤外吸収スペクトル

まず特徴的なことは第 2-7 図から明らかなように、 $V_2O_5$  に対して  $MoO_3$  が固溶する範囲では  $V=0$  の吸収が  $1025\text{ cm}^{-1}$  から  $1015\text{ cm}^{-1}$  へと Red Shift することである。この Shift の量は、固溶限界である  $MoO_3$  25mol% で最大である。 $MoO_3$  が 50mol% となると  $V=0$  の吸収は  $1015\text{ cm}^{-1}$  にわずかに肩として残っているが主な吸収は  $980\text{ cm}^{-1}$  に中心を有するやや広巾の吸収となる。



第2-7図 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> 系触媒の赤外吸収スペクトルの

ダイアグラム

b: broad peak

MoO<sub>3</sub> の  $M=0$  による吸収が  $990\text{ cm}^{-1}$  にあらわれるので, MoO<sub>3</sub> 50 mol % の試料にみられる主な吸収はこの  $M=0$  によるものと思われる。

## 考 察

次節で述べるようにこの系の磁化率の測定から, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に MoO<sub>3</sub> が固溶すると,  $V^{4+}$  が増加する。したがって § 1.2.1 で V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に CO 吸着した際に述べたような  $V^{4+}=0$  の吸収が  $990\text{ cm}^{-1}$  に出現することが期待される。第2-6図をみると, MoO<sub>3</sub> を 25 mol % 含む試料では, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に比べ低波数側に巾が広がっており, これが  $V^{4+}=0$  によるためとも思われるが,

$\text{Mo} = 0$  の吸収が，同じところにあり，その影響とも考えられるので，この試料では  $\text{V}^{4+} = 0$  の吸収は明確ではない。

しかし  $\text{V} = 0$  結合の吸収が固溶限界内で  $1025\text{ cm}^{-1}$  から  $1015\text{ cm}^{-1}$  へ移行したことの理由は，結晶構造が  $\text{V}_2\text{O}_5$  構造をたもっているのであるから  $\text{Mo}^{6+}$  の導入のため，電導電子が増加し，結果として，電子密度の高い  $\text{V} = 0$  結合が増すことにより，バナジウムイオンの電気陰性度が低下し，§ 1.1.2 で述べた Gordy の式において力の定数  $k$  が小となり，Red Shift したものと考えられる。

#### § 2.2.2 $\text{V}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$ 系触媒の磁性<sup>6) 9)</sup>

$\text{V}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$  系の磁化率と組成との関係は，既に河口<sup>3)</sup>，安井<sup>10)</sup> らによる研究がある。河口によれば  $\text{MoO}_3$  が 10 mol % 迄は磁化率は直線的に増加する。これ以上  $\text{MoO}_3$  を加えた試料については記述がない。一方安井によると， $\text{MoO}_3$  を 20 mol % 加えると磁化率は大きく増加し，それ以上  $\text{MoO}_3$  を加えても 80 mol % 迄はほぼ一定である。従がつてこれらの研究では  $\text{V}_2\text{O}_5$  と  $\text{MoO}_3$  が固溶体を形成することと磁化率との間に特に関係を認めていない。

彼等の測定装置は，磁場が小さく，微少な変化を測定するには，適していなかったと思われる点がある。そこで高感度の装置によつて，磁化率の測定を行い，彼等の結果を再検討することは意味あると考える。

次いで， $\text{V}_2\text{O}_5$  単体でも ESR 吸収が測定されたことから， $\text{V}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$  系でも ESR 吸収が観測される可能性があるので，この系の ESR

吸収を測定した。

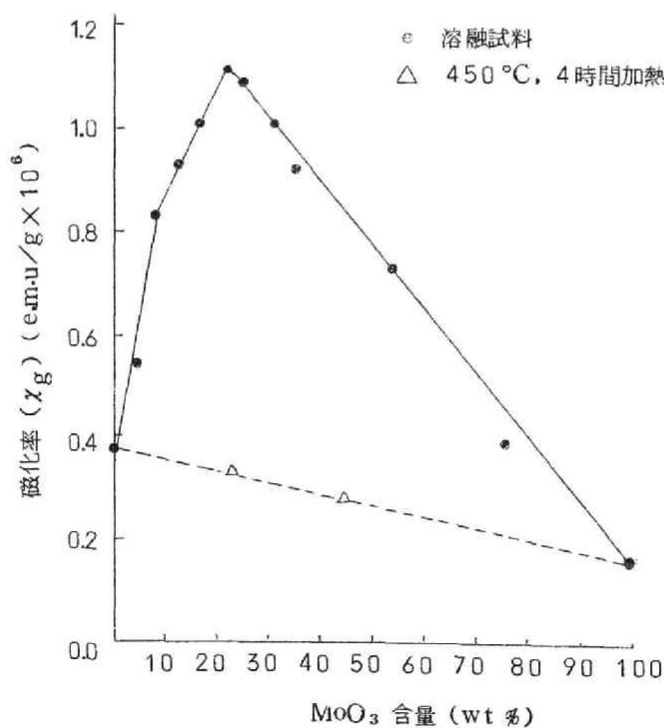
### 試料および実験法

試料は、§ 2. 1. 1 に述べたのと同じの  $V_2O_5-MoO_3$  熔融試料である。  
磁化率は § 1. 1. 1 で述べた Gouy 法により、E S R 吸収は § 1. 1. 1 で述べた東京電機製 X バンド E S R スペクトロメーターを用いた。

### 実験結果

#### ○磁化率

§ 2. 1. 1 に述べた各試料について磁化率を測定したところ第 2-8 図に



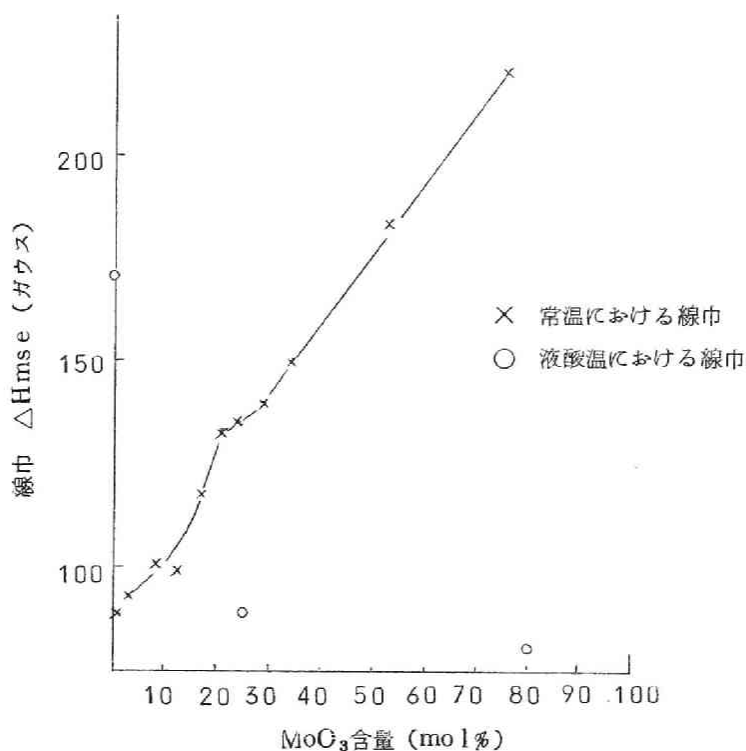
第 2-8 図  $V_2O_5-MoO_3$  系触媒の磁化率

示したような組成と磁化率の関係を得た。

図から明らかなように、 $\text{MoO}_3$  が、2.18 wt % (2.5 mol %) 迄は磁化率はほぼ直線的に増加し、それ以上、 $\text{MoO}_3$  の含量が増加すると、直線的に減少している。図中の三角印は、原料であるメタバナジン酸アンモンと、モリブデン酸アンモンを混合し 450°C、4 時間加熱して得た試料の磁化率であるが、この値は  $\text{V}_2\text{O}_5$  と  $\text{MoO}_3$  の磁化率を直線で結んだ線上にあり、この調製法では、 $\text{V}_2\text{O}_5$  を  $\text{MoO}_3$  で希釈した効果しかないことが判る。

## ○ E S R

$\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{MoO}_3$  系触媒は  $\text{MoO}_3$  単体以外全て E S R 吸収を与えた。線形



第 2—9 図  $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{MoO}_3$  系触媒の E S R 吸収の線巾

は  $V_2O_5$  の吸収とほぼ同一で非対称な一本の吸収である。線巾は第 2-9 図に示すように組成によつて異なるが、 $g$  値は全試料 1.96 で  $V_2O_5$  の吸収の  $g$  値と同一であつた。

二、三の試料について、液体酸素温度で測定した結果も図に印したが、 $V_2O_5$  の場合とは逆に、線巾は狭くなつた。

$MnO_3$  単味でも磁化率はプラスであつたが、E S R 吸収は観測されなかつた。更に  $MnO_3$  を水系により  $400^\circ C$  で 10 分還元した試料でも観測されなかつた。

### 考 察

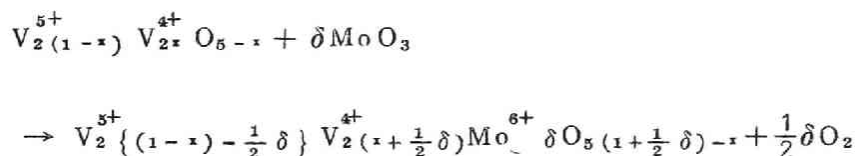
磁化率は試料中に存在する常磁性イオンの数に比例する。この系の場合、 $MnO_3$  25mol %迄、ほぼ直線的に磁化率が増加したことは、添加した  $Mn^{6+}$  イオンの数に比例して、常磁性イオンが増加したことを示す。また X 線回折の結果 (§ 2.1.1) から、 $MnO_3$  25mol %迄は置換型の固溶体が生成していることが明らかである。

一方 E S R 吸収の結果ではこの系の全試料の  $g$  値が 1.96 と不変であつたことから、測定された吸収は、 $V_2O_5$  単味の場合と同様  $V^{4+}$  に基くものである。

したがつて、 $MnO_3$  を添加することにより生じた常磁性イオンは  $V^{4+}$  である。(ただし  $V_2O_5$  の場合と同様孤立した  $V^{4+}$  が生じているとは考えられない。ここでは全体として  $V^{4+}$  になる確率が増加したという意味で便宜上  $V^{4+}$  が生成したという)

$V^{4+}$  が  $MnO_3$  の添加によつて生じるのは、 $V^{5+}$  より高原子価である  $Mn^{6+}$  が  $V^{5+}$  の格子点を占めることにより、原子価制御の原理により、次の反応

が生じた結果であるとして説明できる。すなわち



に従がつて酸素を放出し， $V^{4+}$ が増加する。

磁化率の極大と，固溶限界が一致していることも，上記の解釈が妥当なことを示している。

さらに $MoO_3$ を多く加えると，磁化率は直線的に減少したが，これは，1:1組成付近で生成する新しい相が， $V^{4+}$ 生成には無関係なることを示している。

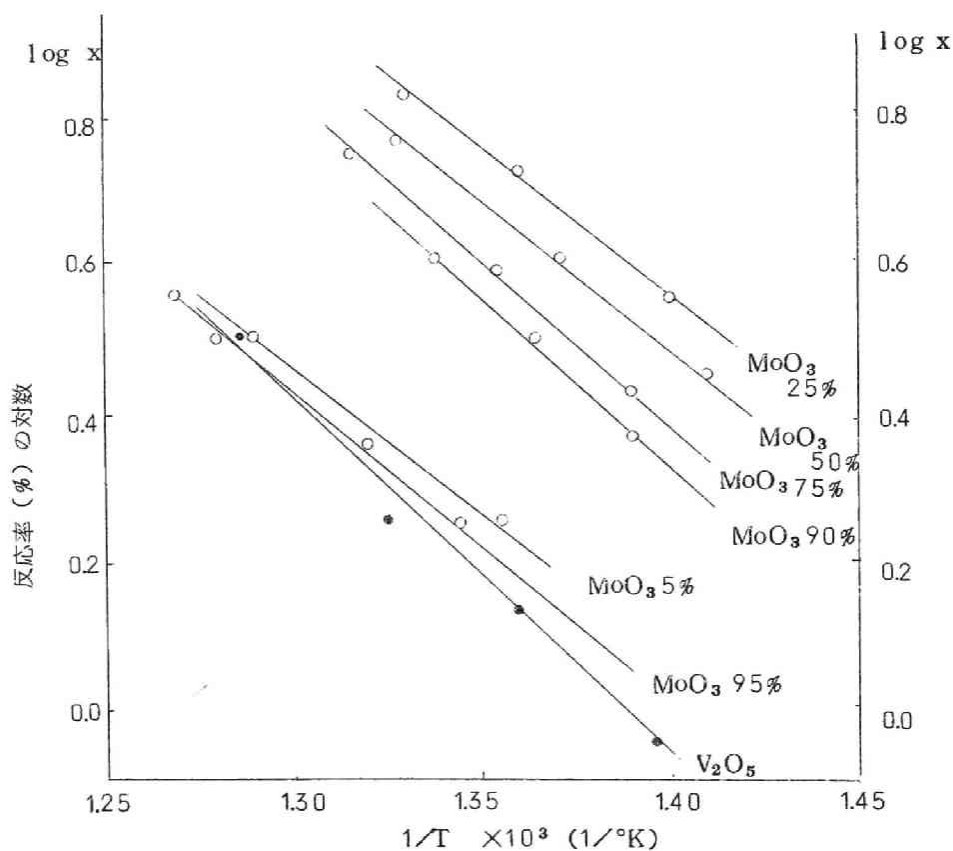
この系のE S R吸収は筆者が発表した後，Ioffe らによつても発表された。<sup>11)</sup> 彼等の結果はg値が不変なることは一致しているが，線巾は $MoO_3$  3.3mol %の試料が極大を示した。これは筆者の結果と相違している。

液酸温度で測定すると，第2—9図に示したように線巾が著しく減少した。したがつて，この系では，スピナー格子相互作用が大なることがわかる。これから広巾の原因はスピナー格子相互作用が主たるものと考えられる。この相互作用は，還元した $MoO_3$ がE S R吸収を与えなかつたことから考えると， $MoO_3$ 含量の大なる程相互作用は大と考えられる。したがつて， $MoO_3$ 含量の大なる程線巾が大となつた筆者の得た結果が妥当と思われるが，Ioffe らとの不一致については更に検討が必要であらう。



### § 2.2.3 $V_2O_5-MoO_3$ 系触媒のCO酸化活性<sup>9)</sup>

前節迄、 $V_2O_5-MoO_3$ 系触媒の種々な性質を調べた。これらの結果がこの触媒の活性とどのような関係にあるかを知るために、CO酸化反応を対象とし、組成と活性の関連を調べた。



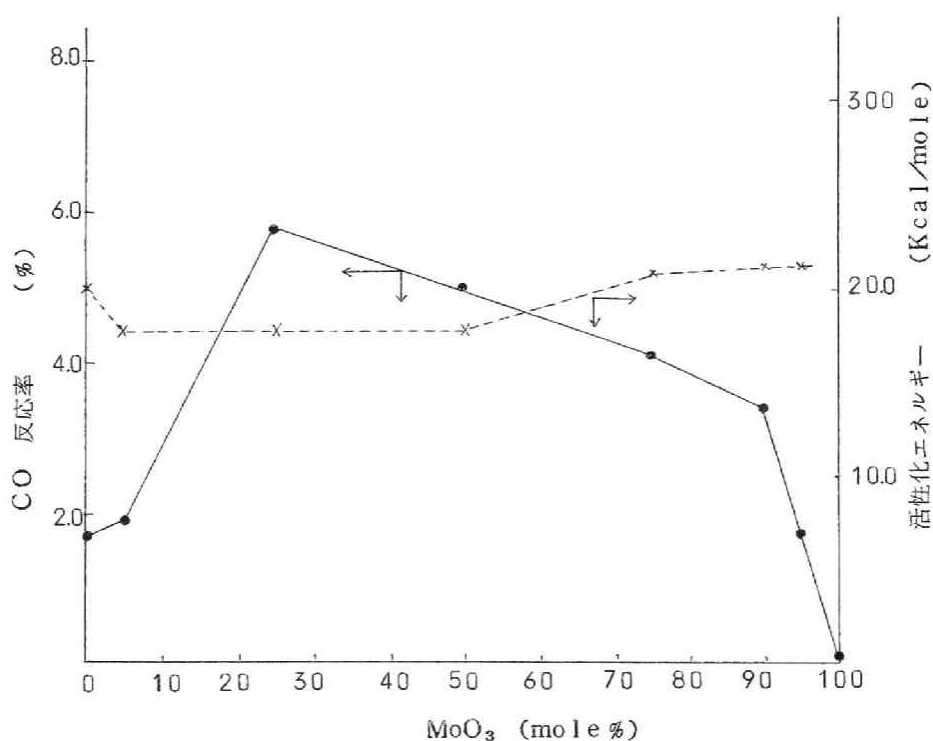
第2-10図  $V_2O_5-MoO_3$ 系触媒を用いたCO酸化反応のArrhenius plot  
各数値は $MoO_3$ の含量 (mol%) を示す

# 試料および実験法

触媒は，§ 2. 1. 1 に述べたのと同じの試料を用い，500mgを使用した。

反応ガスは，市販特級の蟻酸を分解し，洗滌して得たCOと空気を1：4の比に混合し20lのガス溜に貯蔵した。このガスを一定水柱で押し出して流速22cc/minで二重型反応管に通し，250～540°Cで反応させた。

生成ガスの分析はオルザツト法によつた。



第 2 - 1 1 図  $V_2O_5-MoO_3$  系触媒の活性

—●— 468°CにおけるCO反応率

----×---- 活性化エネルギー

## 実験結果

触媒活性には、経時変化が認められたので、各触媒が定常活性を示した時の反応率をもつて、各触媒の活性を比較した。第2-10図は反応率の対数と温度の逆数をplotしたものであるが、これらは直線関係にある。この直線の傾斜から見掛けの活性化エネルギーを算出したものを、第2-11図に468°Cでの反応率と共に図示した。

第2-11図から明らかなように、 $\text{MoO}_3$  25mol %の試料が、最大活性を示している。 $\text{MoO}_3$  を50mol %以上含む試料も活性を有しているが、 $\text{MoO}_3$  が95%以上になるとほとんど活性を失う。一方見掛けの活性化エネルギーも、顕著ではないが、活性曲線とほぼ逆の関係にあり、 $\text{MoO}_3$ の添加は活性化エネルギーの低下に役立つことが判る。

## 考 察

§ 2.1.1でこの系では、 $\text{MoO}_3$  が50mol %附近の組成で、新しい相(恐らく $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ )が形成されることが明らかになったので、 $\text{V}_2\text{O}_5$  への $\text{MoO}_3$ への添加効果を調べる立場からすれば、この新しい相が形成されない組成について、前節迄の結果と、触媒活性との関連を調べるのが適当であると考える。

X線回折の結果からすると、 $\text{MoO}_3$  を25mol %以下含む触媒では、 $\text{V}_2\text{O}_5$  の構造をとっている。

一方赤外吸収測定の結果から、 $\text{MoO}_3$ を添加すると、 $\text{V}_2\text{O}_5$ の $\text{V}=\text{O}$ 結合が弱められ、その程度は固溶限界である $\text{MoO}_3$  25mol %で最大である。この組成の触媒が又最大酸化活性を示したことは、この系の触媒活性が $\text{V}_2\text{O}_5$  構造の $\text{V}=\text{O}$ 結合と本質的に関係しており、この $\text{V}=\text{O}$ 結合が

$\text{MoO}_3$ の添加によつて弱まる事が活性向上に役立つとして説明できる。

次に磁化率と活性との関連をみると、強い相関関係が認められる。すなわち  $\text{V}^{4+}$  の存在は酸化活性向上に有利である。しかし  $\text{V}^{4+}$  の存在が直ちに活性と結びつかぬことは、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{Ag}_2\text{O}$  系触媒の場合<sup>12)</sup>や、ТОЦКАЯ の  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$  系触媒の研究<sup>13)</sup>で知られている。

したがつて  $\text{V}^{4+}$  の効果は間接的なものであり、X線回折、赤外吸収の結果と考え合わせると、 $\text{V}_2\text{O}_5$  構造を持つ触媒で、 $\text{V}=\text{O}$  の結合をゆるめるのに役立つと考えられる。

すなわち  $\text{MoO}_3$  の添加により、原子価制御の原理から  $\text{V}^{4+}$  が生じるが、これは完全に孤立したものではなく、電子はある程度移動性を有するため、全般的に  $\text{V}^{5+}=\text{O}$  の  $\text{V}^{5+}$  の電子濃度を高め電気陰性度を減少させ、一方 § 1.1.2 で述べた Gordy の式で、電気陰性度が下がると力の定数  $k$  が小なるので、 $\text{V}=\text{O}$  の結合がゆるむとすると、赤外吸収の結果が説明できる。

## 総 括

本章では、 $\text{V}_2\text{O}_5$  に  $\text{MoO}_3$  を添加したときの効果について調べた。

まず X線回折法によつて、 $\text{MoO}_3$  が 2.5mol % 以下の系では置換型の固溶体が生成し、結晶構造は、 $\text{V}_2\text{O}_5$  構造を保っていることを明らかにした。更に  $\text{MoO}_3$  含量が増加すると、ほぼ 1 : 1 のモル比の組成をもつ新しい相が生成し、これは、最近の Munch の研究から、 $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$  なる組成を

有し、 $V_2O_5$  と同じ斜方晶であることが判かった。

次に、 $MoO_3$  を 2.5 mol % 含む触媒の還元過程を追跡し、 $V_2O_5$  と同様の還元過程をたどること、及び、 $V_2O_5$  よりも構造的に安定であることを、X 線回折と、赤外吸収とから確め、 $MoO_3$  の添加効果の一つは、 $V_2O_5$  構造の耐還元性を高めることにあるとする推論を実験的に裏付けた。

$V_2O_5$  と  $MoO_3$  を種々の比で混合溶融した試料の、赤外吸収、磁化率、を測定したところ、これらの物性と、 $MoO_3$  が  $V_2O_5$  に固溶することとは密接な関係があることが明らかになった。すなわち、固溶限界内では、 $MoO_3$  の添加量が大なる程  $V=0$  の伸縮に基く吸収は Red shift し、磁化率は直線的に増加した。

このことは、 $V^{5+}$  より高原子価である  $Mo^{6+}$  が  $V_2O_5$  の格子点を占めるため、原子価制御の原理から、 $V^{4+}$  が生成し、その結果、 $V=0$  の  $V^{5+}$  の電気陰性度が低下するとして説明した。したがって、 $MoO_3$  のもう一つの添加効果は、 $V=0$  の結合を弱めることにあることが明らかになった。

最後に、この系の触媒を用いて CO の酸化反応を行ない、活性の組成による変化と、上記の物性の変化とは平行関係にあることを明らかにした。

以上の事実より、少くとも固溶限界内の組成を有する触媒では、活性中心は  $V_2O_5$  と同様  $V=0$  結合であることが推論された。

## 第 2 章 文 献

- 1) 寺西， 酸化バナジウムの触媒作用に関する研究 第九章
- 2) 多羅間，寺西，安井， 硫酸 7 9 (1954)

- 3) 河口,  $V_2O_5$ 系酸化物の物理化学的性質に関する研究 第4章
- 4) Magneli et al., Acta. Chem. Scand. 5 585 (1951)
- 5) Munch et al., J. catalysis 3 406 (1964)
- 6) 多羅間, 寺西, 吉田, 田村, 吉田, 触媒 3 187 (1961)
- 7) Pauling, The Nature of the Chemical bond (3rd edition) p 514
- 8) 多羅間, 寺西, 吉田, 触媒 6 299 (1964)
- 9) K. Tarama, S. Teranishi, S. Yoshida, N. Tamura, Proceedings of the 3rd Int. Cong. on Catalysis in Amsterdam, p 282 (1964)
- 10) 多羅間, 寺西, 安井, 工化誌 60 1222 (1957)
- 11) Ioffe et al., Kinetika i kataliz 3 (1962) 194
- 12) 多羅間, 寺西, 吉田, 平川, 日本化学会第17年会 1V03 (1964)
- 13) Тоцкая et al, КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ 5 1100 (1964)

### 第 3 章 五酸化バナジウム－三酸化タン グステン系触媒の構造と活性

前章において  $V_2O_5$  に  $MnO_3$  を添加した触媒について、 $MnO_3$  の添加効果を主として構造化学的に解明しようと試みた。本章では、同じ六族遷移金属化合物である  $WO_3$  を添加した触媒を扱い、 $MnO_3$  の添加効果についてなされた解釈が、この系にも適用できるかどうかを調べた。

この系の触媒についての組織的な研究は、 $WO_3$  を助触媒する触媒系が少ないためか、河口の結晶化学的<sup>1)</sup>、電気的な研究<sup>2)</sup>が唯一のものである。河口によると  $WO_3$  は 5 mol % 迄  $V_2O_5$  に固溶し、 $n$  型の半導体であることが知られている。河口は赤外吸収と、磁性については測定していない。

筆者は、 $V_2O_5$ － $MnO_3$  系に適用したのと同じ手法をこの系にも応用し、 $WO_3$  の添加効果について研究した。

#### § 3.1 五酸化バナジウム－三酸化タングステン系触媒の構造

前章で述べた如く  $MnO_3$  は 25 mol % 迄  $V_2O_5$  と固溶体を形成し、また等モル組成付近で、新しい化合物を形成する。これに対して  $WO_3$  は 5 mol % 迄固溶することが報告されているが、更に多量の  $WO_3$  を添加した場合

についてはまだ報告がない。

そこで、 $V_2O_5-MoO_3$  系に行なったのと同様に、広範囲な組成にわたり、X線回折法と赤外吸収法によつて構造変化を調べ、次にシクロヘキサンによる還元のプロセスを追跡した。

### § 3. 1. 1 $V_2O_5-WO_3$ 系触媒の結晶構造<sup>3)</sup>

#### 試料および実験装置

試料は  $V_2O_5-MoO_3$  系の場合と同様に、 $V_2O_5$  とタングステン酸アンモン  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$  から熱分解して得た  $WO_3$  とを  $700^\circ C$  で 30 分加熱溶融して得た。

第 3-1 表  $V_2O_5-WO_3$  系触媒の外観

$V_2O_5-WO_3$ モル比	$WO_3$ wt %	粉体の色	溶融後の状態
100 : 0	0.0	明 橙	針状結晶，軟
98 : 2	2.5	暗 橙	“ ， “
95 : 5	6.3	“	微 結 晶，軟
93 : 7	8.6	“	“ ， “
90 : 10	12.4	“	“ ， “
80 : 20	24.2	“	“ ， やや硬
60 : 40	45.8	“	“ ， 硬
40 : 60	65.6	“	溶融せず，
20 : 80	83.6	暗 黄	“
0 : 100	100.0	黄	“



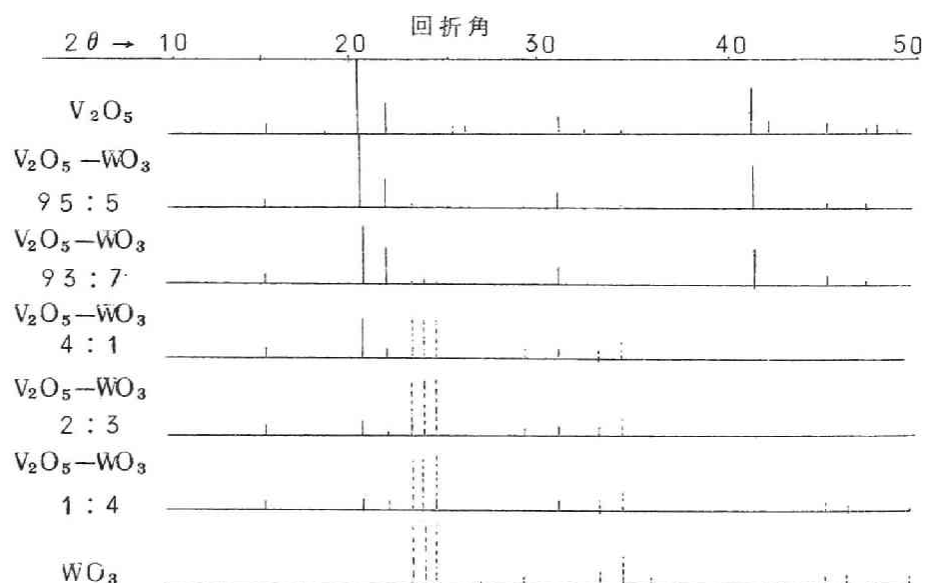
試料の外観を第3-1表に示した。この系においても  $V_2O_5$  に  $WO_3$  を添加することにより暗色を増し，低原子価のバナジウムイオンの生成を示している。

実験装置は § 2. 1. 1 で述べたのと同様，ノレルコ X 線回折計を用いた。

### 実験結果

X 線回折のダイヤグラムを第3-1図に示した。図から明らかなように， $WO_3$  7 mol %迄は  $V_2O_5$  の回折線と殆んど同じ回折線を与える。また  $(001)$  面の面間隔は  $d = 4.39$  から  $4.35$  迄漸次減少した。

$WO_3$  を更に増加させると  $WO_3$  の回折線があらわれ， $V_2O_5$  の回折線と共存している。



第3-1図  $V_2O_5-WO_3$ 系 X 線回折のダイヤグラム

## 考 察

河口は、 $V_2O_5$  に  $WO_3$  を添加すると、(001) 面の面間隔が  $WO_3$  5 mol %迄、含量と共に直線的に減少することを報告している。筆者の実験結果も面間隔の直線的減少を認めたが、 $WO_3$  7 mol % 迄この現象がみられ、 $WO_3$  は 7 mol %迄  $V_2O_5$  と置換型の固溶体を形成すると考えられる。

しかし  $V_2O_5$ — $MoO_3$  系で認められたような新しい相の形成はこの系では認められなかった。このことは最近 Munch<sup>4)</sup> も報告している。

したがって  $V_2O_5$  と  $WO_3$  の親和性は  $V_2O_5$  と  $MoO_3$  の場合程大きくはないと言える。

結局  $WO_3$  は  $V_2O_5$  と固溶するがその範囲はせまく、5～7 mol % 迄であり、新化合物も形成しない。

### § 3. 1. 2 $V_2O_5$ — $WO_3$ 系触媒の還元過程<sup>5)</sup>

$V_2O_5$  に  $MoO_3$  を添加すると、触媒の耐還元性が増すことが明らかになったが、同様の効果が、この系でも期待される。そこで § 2. 1. 2 と同様の実験により、還元過程を追跡した。

#### 試料および実験法

触媒は、固溶限界である  $WO_3$  7 mol % のものを選んだ。調製法は § 3.

1. 1 に述べた通りである。

還元および、構造追跡は § 2. 1. 2 で述べたと全く同じ方法である。

### 実験結果

触媒の還元条件を第3-2表に示し、試料を  $C_6H_{12}$  で還元した場合の X 線回折図の変化を第3-2図に、また赤外吸収図の変化を第3-3図に示した。

第3-2表  $V_2O_5-WO_3$  触媒 ( $WO_3$  7mol%) の還元条件および還元試料の相組成

試料	処理条件		還元試料の相組成	
	温度	時間	X線回折による	IRによる
W-C-1	150	5 hr	$V_2O_5$	$V_2O_5$
W-C-2	200	"	$V_2O_5$	$V_2O_5 + V_2O_4$
W-C-3	250	"	$V_2O_5 + V_2O_4 + V_{12}O_{26}$	$V_2O_5 + V_{12}O_{26} + V_2O_4$
W-C-4	300	"	$V_2O_5 + V_{12}O_{26}$	$V_{12}O_{26}$
W-C-5	400	"	$V_{12}O_{26} + V_2O_3 + V_2O_4$	—
W-N-1	350	15 min	$V_2O_5$	$V_2O_5 + V_2O_4$
W-N-2	"	1 hr	$V_2O_5 + V_{12}O_{26} + V_2O_4$	$V_{12}O_{26}$ ?
W-N-3	400	"	$V_{12}O_{26} + V_2O_4 + V_2O_3$	

W-C系列は  $C_6H_{12}$  による還元

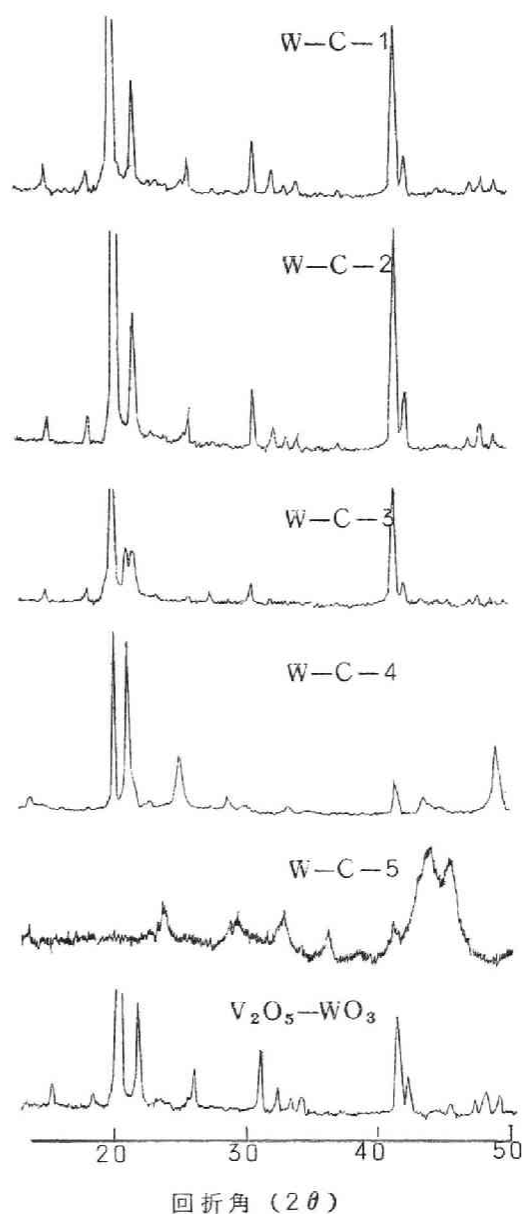
W-N系列は  $NH_3$  による還元

第3-2図をみるとこの触媒を  $200^\circ C$  以下で、 $C_6H_{12}$  によつて還元しても X 線回折図は出発物質の回折図と殆んど同一であるが  $250^\circ$  で還元すると、 $V_{12}O_{26}$  と  $V_2O_4$  に対応する回折線が弱くあらわれる。還元温度が  $300^\circ C$  では  $V_{12}O_{26}$  に対応する回折線が支配的で、これに  $V_2O_5$  の最強線に対応する回折線が重なっている。 $400^\circ C$  での還元では、 $V_2O_3$  に対

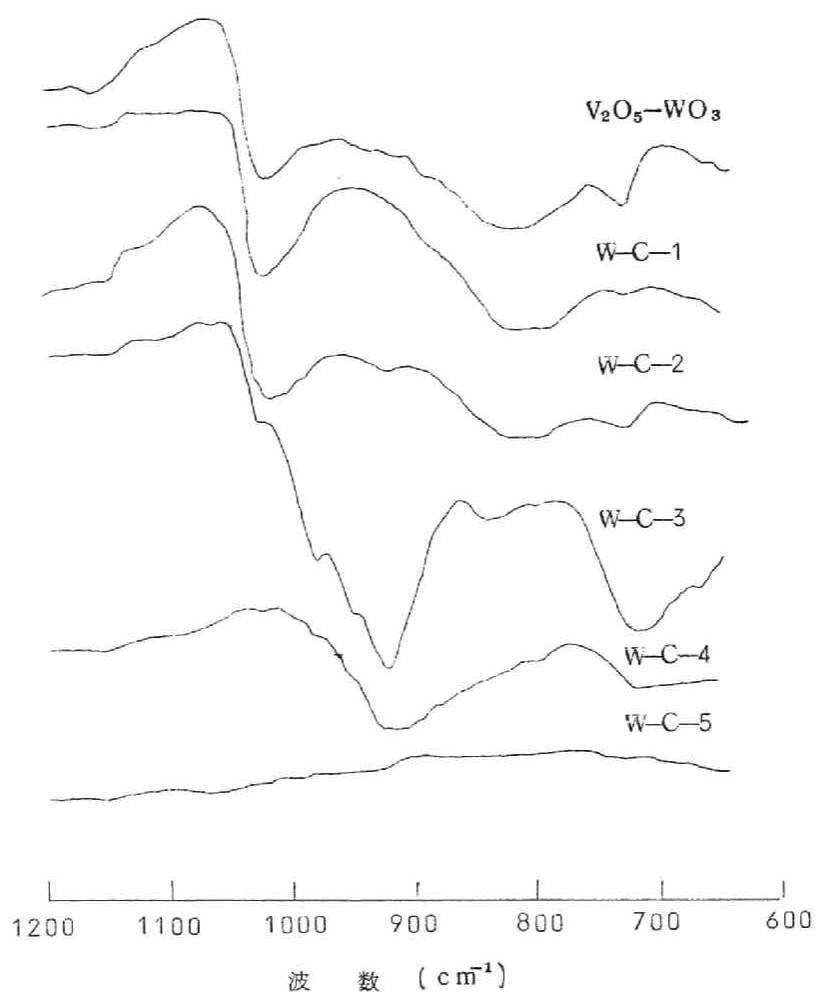
応する回折線が、 $V_{12}O_{26}$  に対応する回折線と共に存在し、さらに  $V_2O_4$  に対応する回折線がごくわずかにあらわれている。

一方赤外吸収では、W-C-2 に § 2. 1. 2 で  $V_2O_4$  構造に対応づけた吸収が弱く認められ、W-C-3 では、 $V_{12}O_{26}$  構造に対応づけられる強い吸収に、 $V_2O_4$  構造に対応する吸収が弱く重なっている。W-C-4 ではほとんど  $V_{12}O_{26}$  構造に対応する吸収のみとなり、W-C-5 では吸収はなくなる。

次に  $NH_4$  で還元した場合についての X 線回折図と赤外吸収図の変化を第 3-4 図と第 3



第 3-2 図  $V_2O_5-WO_3$  ( $WO_3$  7mol%) 触媒の  $C_6H_{12}$  還元による X 線回折図の変化



第 3-3 図  $V_2O_5-WO_3$  ( $WO_3$  7mol%) 触媒の  $C_6H_{12}$ 還元  
による IR スペクトルの変化

— 5 図に示した。

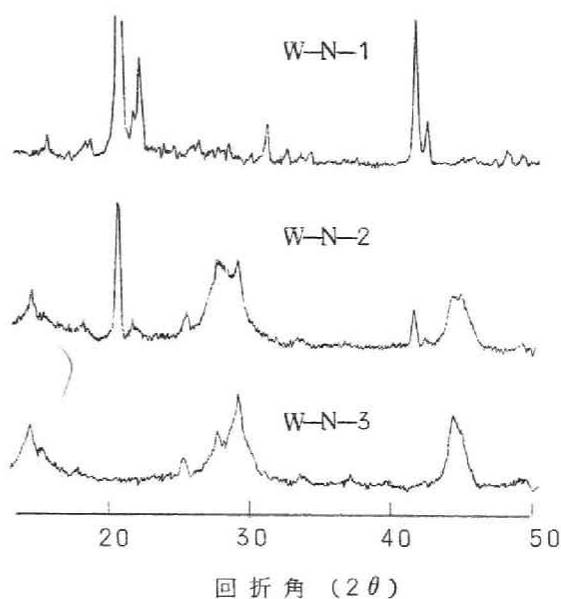
W-N-1 は X 線的には  $V_2O_5$  構造であり, W-N-2 は,  $V_2O_5$ ,  $V_{12}O_{26}$ ,  $V_2O_4$  構造からなる。W-N-3 になると,  $V_2O_5$  構造はなく,  $V_{12}O_{26}$ , と  $V_2O_4$  構造が支配的で,  $V_2O_3$  構造の回折線が, わずかに認め

られる。

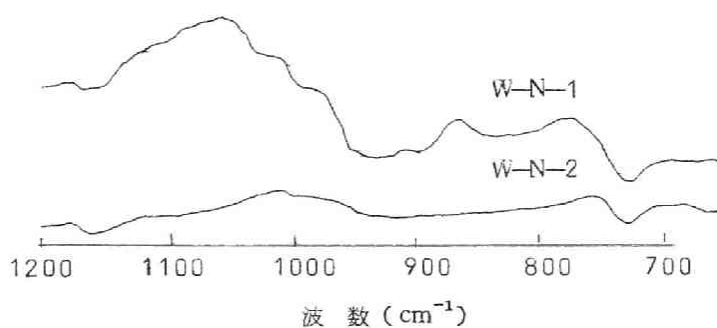
赤外吸収は，W—N—1では未還元試料の吸収と， $V_2O_4$ 構造に対応する吸収が認められるが，W—N—2では非常に広い吸収のみとなった。

#### 考 察

この系においても  $MoO_3$  を添加した場合と同様に  $WO_3$  またはその低酸化物の生成は X 線回折図にも赤外吸収スペクトルにも認められずしたがってタングステンイオンは



第 3—4 図  $V_2O_5-WO_3$  ( $WO_3$  7mol%) 触媒の  $NH_3$  還元による X 線回折図の変化



第 3—5 図  $V_2O_5-WO_3$  ( $WO_3$  7mol%) 触媒の  $NH_3$  還元による IR スペクトルの変化

均一に結晶中に分散した状態で還元が進んでいることがわかる。

さて、実験結果の解析法については先に § 1. 1. 3 で述べたと同様 X 線回折については A S T M card により、赤外吸収については、Frederickson の報告を参照した。<sup>6)</sup> その結果各試料中に存在する相を第 3—2 表に一括して示した。

これをみるとやはり、この系においても、先の  $V_2O_5$ ,  $V_2O_5-MoO_3$  系と同様の還元過程をたどることが判る。しかし赤外吸収に初めて  $V_2O_4$  構造のあらわれるのは、 $V_2O_5$  単体の場合  $176^\circ C$  で還元した試料であり、 $V_2O_5-MoO_3$  系の試料では  $220^\circ C$  還元の試料であつたのに対して、この系では  $200^\circ C$  還元の試料で前二者の間であつた。また  $V_2O_5-MoO_3$  系では  $400^\circ C$  の試料で、X 線的に  $V_{12}O_{26}$  が確認されたのに対して、 $V_2O_5-WO_3$  触媒では、 $250^\circ C$  還元の試料で既にあらわれている。

これらのことから  $V_2O_5-WO_3$  系の耐還元性は、 $V_2O_5$  単独と、 $V_2O_5-MoO_3$  の中間に位することがわかる。(第 1—2 表, 第 2—3 表, 第 3—2 表参照)

上記のことから、 $WO_3$  の添加効果の構造的因子は、 $V_2O_5-MoO_3$  系と全く同様に理解できる。

すなわち、 $WO_3$  を固溶限界内で添加すると  $V_2O_5$  構造の耐還元性が少し高まるといえる。

### § 3.2 五酸化バナジウム—三酸化タングステン系触媒の物性と活性

前章において  $V_2O_5$  に  $MnO_3$  を添加した系の触媒は、本質的には  $V_2O_5$  単味と同様、結晶表面の  $V=O$  結合が活性中心として働くと考えられることを述べた。また前節で  $V_2O_5$  に  $WO_3$  を添加した場合、固溶限界内では、構造上の添加効果は、 $MnO_3$  の添加効果と同一であることを実験的に確めた。活性中心についても、 $MnO_3$  の添加触媒と同様であることが期待される。

そこで本節では、 $V_2O_5$ — $MnO_3$  系触媒について行なつた § 2.2 と同様な実験を行い、上記の予想について検討することにした。

#### § 3.2.1 $V_2O_5$ — $WO_3$ 系触媒の赤外吸収<sup>7)</sup>

第3—3図に示したように  $V_2O_5$  に  $WO_3$  を 7 mol% 添加熔融した触媒は、 $V_2O_5$  単味とほとんど同様の赤外吸収スペクトルを与える。したがつて  $WO_3$  を添加しても、 $V_2O_5$ — $MnO_3$  系と同様に  $V_2O_5$  の格子振動はあまり変化を受けないことが判る。更に広い範囲で  $V_2O_5$  と  $WO_3$  の組成比を変化させたときこの吸収スペクトルが変化するかどうかを調べることは、 $WO_3$  の添加効果を考察する上に一助となるであろう。

#### 試料および実験法

試料は表3—1表に挙げたものについて、赤外吸収を日本分光製赤外吸

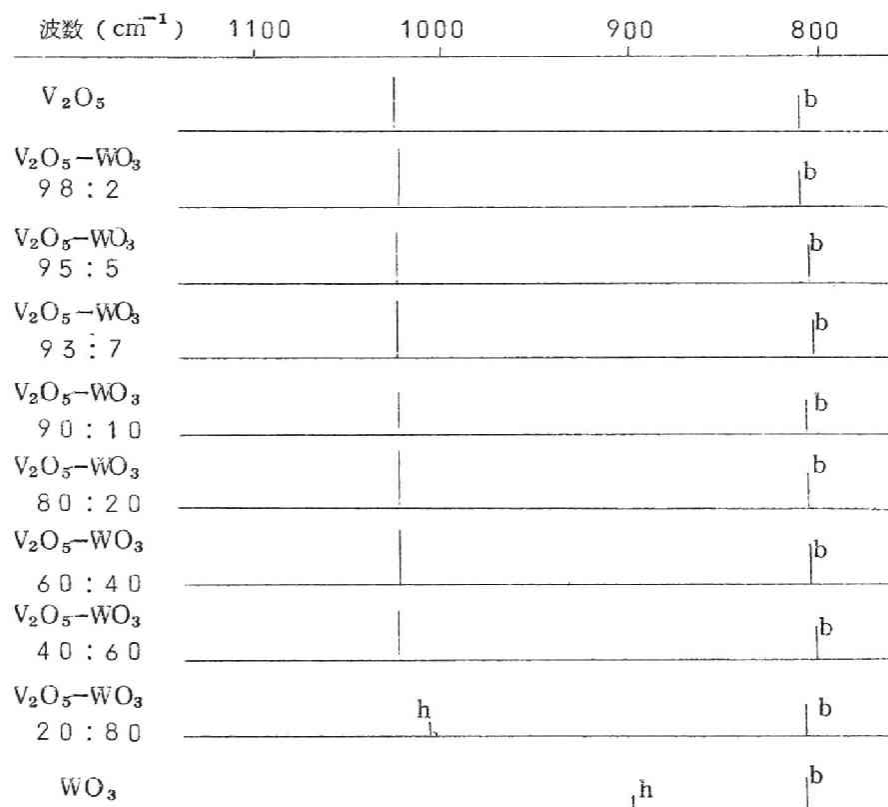


収計を用い，KBr 法で測定した。

### 実験結果および考察

WO<sub>3</sub> を 7 mol % 含む試料の赤外吸収スペクトルは第 3-3 図に示したが，他の試料についても殆んど同様のスペクトルが得られた。第 3-6 図にダイヤグラムとして吸収中心を示した。

WO<sub>3</sub> を 60 mol % 以上含む試料は溶融していないので，これらについては考察から除外する。



第 3-6 図 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> 系触媒の赤外吸収スペクトルの  
ダイヤグラム

b : broad peak      h : hump

§ 3. 1. 1で述べたようにこの系では中間組成で新しい化合物が出来ず， $\text{WO}_3$  が多いところでは $\text{V}_2\text{O}_5$  と $\text{WO}_3$ が共存している。さて $\text{WO}_3$ の赤外吸収は $820\text{ cm}^{-1}$  附近に中心をもつ巾広い吸収であるが，これは $\text{V}_2\text{O}_5$  の $830\text{ cm}^{-1}$  附近に中心をもつ巾広い吸収と重なり，両者の区別はつき難い。

そこで $V=0$ に基く $1025\text{ cm}^{-1}$  の吸収のみを調べると，図から明らかのように，ほとんど $\text{V}_2\text{O}_5$ と同一で $\text{MnO}_3$  を添加した場合のような明確なRed shift は認められない。

Red shift が§ 2. 2. 1で推論したように $\text{V}^{4+}$ の生成と関連があるとする，上記のことは，この系での $\text{V}^{4+}$ の生成は $\text{V}_2\text{O}_5\text{—MnO}_3$  系よりはかなり少量である筈である。このことは磁化率の測定の結果からも明らかにされるが，（次節参照） $V^{4+}=0$ が存在すれば $990\text{ cm}^{-1}$  に吸収が期待されるにも拘らず（§ 1. 2. 1参照）それが認められないことから $\text{WO}_3$  の添加により $\text{V}^{4+}$ 量が僅かしか増加しないことが推論される。

結局 $\text{V}_2\text{O}_5\text{—WO}_3$ 系においては， $\text{V}_2\text{O}_5$ 単味の場合と，バナジウム原子と酸素原子の結合状態，およびバナジウム原子の電子状態が大きく変わっていないことが，赤外吸収からいえる。

### § 3. 2. 2 $\text{V}_2\text{O}_5\text{—WO}_3$ 系触媒の磁性<sup>3)</sup>

§ 3. 1. 1で述べたようにX線回折の結果から， $\text{V}_2\text{O}_5$ に $\text{WO}_3$ を添加した場合7mol%迄は置換型の固溶体が生成することが判かったが，原子価制御の原理よりすれば，このことは $\text{V}^{4+}$ の生成を伴う筈である。この $\text{V}^{4+}$ の生成は磁性に最も鋭敏に反映するが，これ迄，この系の磁性について調べ

た例は全くない。そこで、 $V_2O_5$ — $MoO_3$  系と同様，磁化率および ESR 吸収の組成に伴う変化を調べた。

#### 試料および実験法

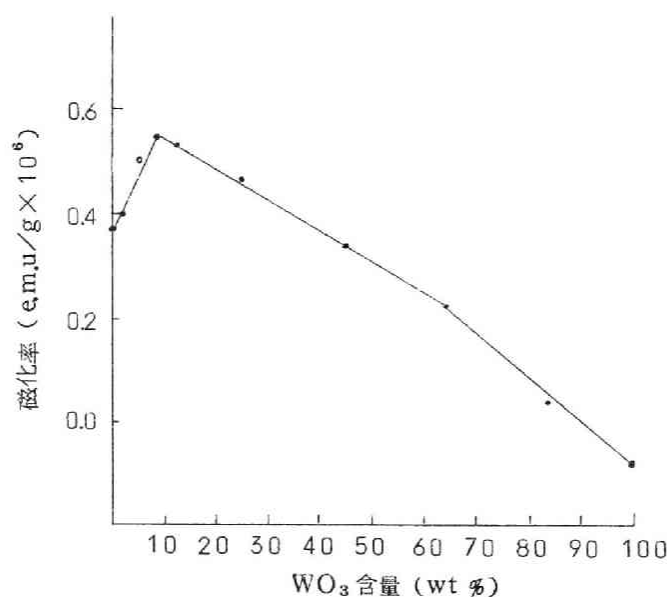
試料は第 3—1 表に挙げたものを用い，実験法は § 2.2.2 で述べた同一の方法である。

#### 実験結果および考察

##### ○磁化率

各試料について磁化率を測定した結果を，第 3—7 図に組成との関係において図示した。

この図から明らかなように  $WO_3$  が 8.6 wt % (7.0 mol %) 迄は， $WO_3$  量



第 3—7 図  $V_2O_5$ — $WO_3$  系触媒の磁化率

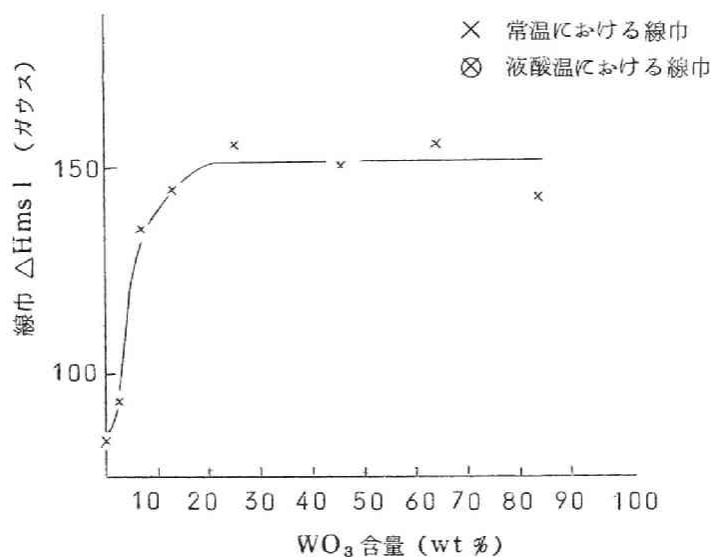
の増加と共に，直線的に磁化率は増加し， $\text{WO}_3$  の含量が 7 mol % 以上になると，逆に  $\text{WO}_3$  量の増加と共に磁化率は直線的に減少する。

## ○ E S R

この系においても  $\text{WO}_3$  単味以外は E S R 吸収が観測された。線形は  $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{MoO}_3$  系と同様で，非対称な一本の吸収である。線巾は第 3—8 図に示したように組成によつて変化するが， $g$  値は全試料で 1.96 で， $\text{V}_2\text{O}_5$ ， $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{MoO}_3$  系触媒の  $g$  値と同一であつた。

$\text{WO}_3$  7 mol % の試料を液酸温で測定すると線巾は増加した。

$\text{WO}_3$  単味では第 3—7 図に示すように反磁性であるが，これを水素で還元 ( $400^\circ\text{C}$ ，10 分) し，常磁性を示した ( $\chi_g = 0.15 \times 10^{-6} \text{ e. m. u./g}$ ) 試料でも，E S R 吸収は観測されなかつた。



第 3—8 図  $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{WO}_3$  系触媒の E S R 吸収の線巾

## 考 察

固溶限界内では磁化率が  $\text{WO}_3$  含量の増加と共に直線的に増加することは、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$  系で考察したと同様、 $\text{W}^{6+}$  が  $\text{V}_2\text{O}_5$  の格子点を占めることにより、 $\text{V}^{4+}$  が生成するとして理解できる。

この解釈は次の計算からも妥当なことが判る。すなわち、 $\text{MoO}_3$  と  $\text{WO}_3$  が  $\text{V}_2\text{O}_5$  に固溶して全く同じ機構で、 $\text{V}^{4+}$  を生成するものとする、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{—WO}_3$  の同じ組成比の試料のモル磁化率は等しい筈である。そこで、各系の 5 mol % と 7 mol % の試料についてモル磁化率を計算すると第 3—3 表のようになった。(ここで  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$  系の  $\text{MoO}_3$  7 mol % の実測値はないが、第 3—7 図から推定した。)

第 3—3 表  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$  系、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{—WO}_3$  系触媒の  
モル磁化率

mol %	$\text{V}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$ 系			$\text{V}_2\text{O}_5\text{—WO}_3$ 系		
	wt %	$\chi_g \times 10^3 \frac{\text{e.m.u.}}{\text{g}}$	$\chi_M \times 10^3 \frac{\text{e.m.u.}}{\text{g}}$	wt %	$\chi_g \times 10^3 \frac{\text{e.m.u.}}{\text{g}}$	$\chi_M \times 10^3 \frac{\text{e.m.u.}}{\text{mol}}$
5	4.0	0.552	99.3	6.3	0.534	98.8
7	5.6	0.642	115	8.6	0.575	107

$\left( \begin{array}{l} \chi_g \text{ は } 1 \text{ g 当りの磁化率} \\ \chi_M \text{ は } 1 \text{ mol 当りの磁化率} \end{array} \right)$

表から明らかなように、両系のモル磁化率はよく一致している。

次に ESR の結果であるが、g 値が各試料一定で、しかもその値が、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$  系と等しいことから、ここで観測された吸収は  $\text{V}^{4+}$

に基くものであることは間違いない。(ただしここで言う  $V^{4+}$  は § 1. 1. 2 で述べたと同様孤立したものを指しているのではない)

この吸収の組成による線巾の変化をみると、 $V_2O_5-MoO_3$ 系と著るしく異なっている。すなわち  $MoO_3$  を添加した系では、 $MoO_3$  含量と共に線巾は増加したが、本系では、少量の  $WO_3$  の添加によつて急激に増大し 7 mol % 以上  $WO_3$  を添加しても線巾は変らない。

$WO_3$  含量の大なるところで線巾が不変になるのは、X 線回折の結果、新しい相が生成しないことと関連して肯ずけるが、 $WO_3$  含量が少ない組成で  $MoO_3$  添加の場合より急激に線巾が増加することは、現在のところ説明できない。

しかし、とにかく  $V_2O_5-MoO_3$ 系とはスピンと格子の相互作用の程度が異なることは事実である。

### § 3. 2. 3 $V_2O_5-WO_3$ 系触媒の CO 酸化活性<sup>7)</sup>

前節迄、 $V_2O_5-WO_3$ 系触媒の物理化学的性質を調べ、 $V_2O_5-MoO_3$ 系と比較検討した。そして  $WO_3$  は  $MoO_3$  より  $V_2O_5$  との親和力は弱いが添加効果としては  $MoO_3$  添加と同様な効果があることが、還元過程や磁化率を調べることから明らかにされた。

そこで本節では  $V_2O_5-WO_3$ 系触媒の CO 酸化反応に対する活性を調べ、物性測定結果との関連性を検討した。

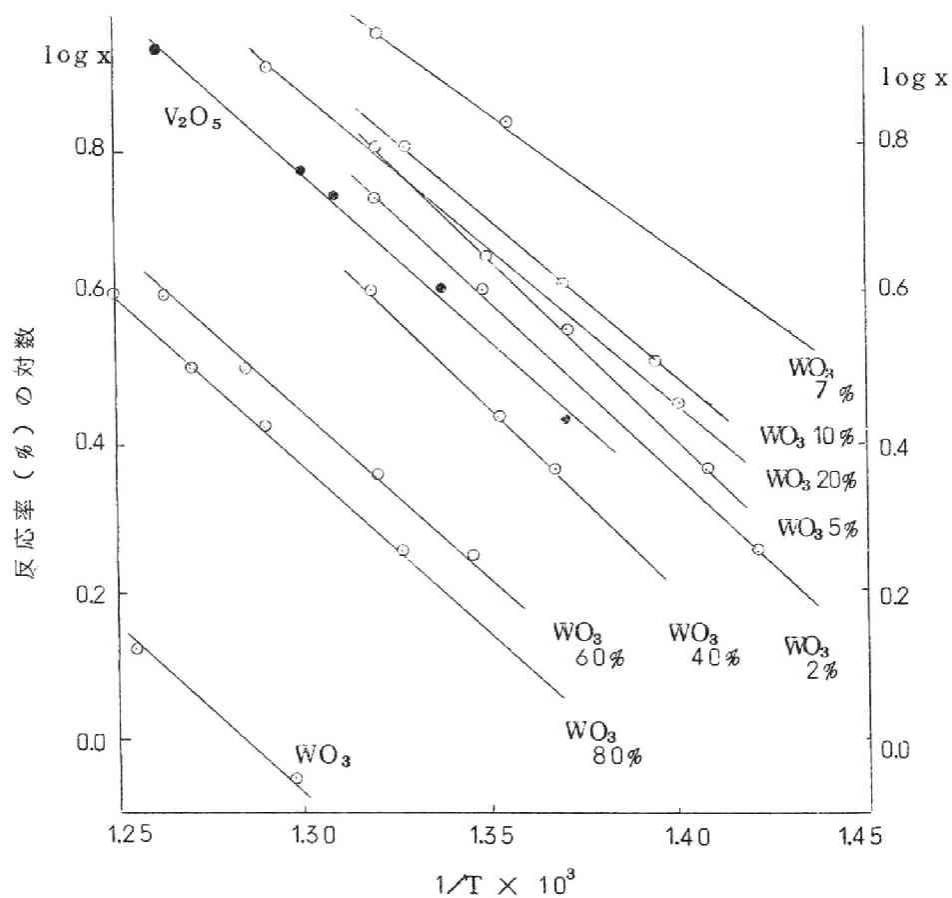
## 試料および実験法

触媒は，§ 3. 1. 1 に述べたのと同じの試料を用い，500mgを使用した。

実験法は，§ 2. 2. 3 に述べたと同様，蟻酸分解して得たCOと空気を1：4に混合したものを反応ガスとし，250～540°Cの範囲で反応させた。

## 実験結果

本系の触媒も  $V_2O_5$ — $WO_3$  系と同様経時変化が認められたので，各触



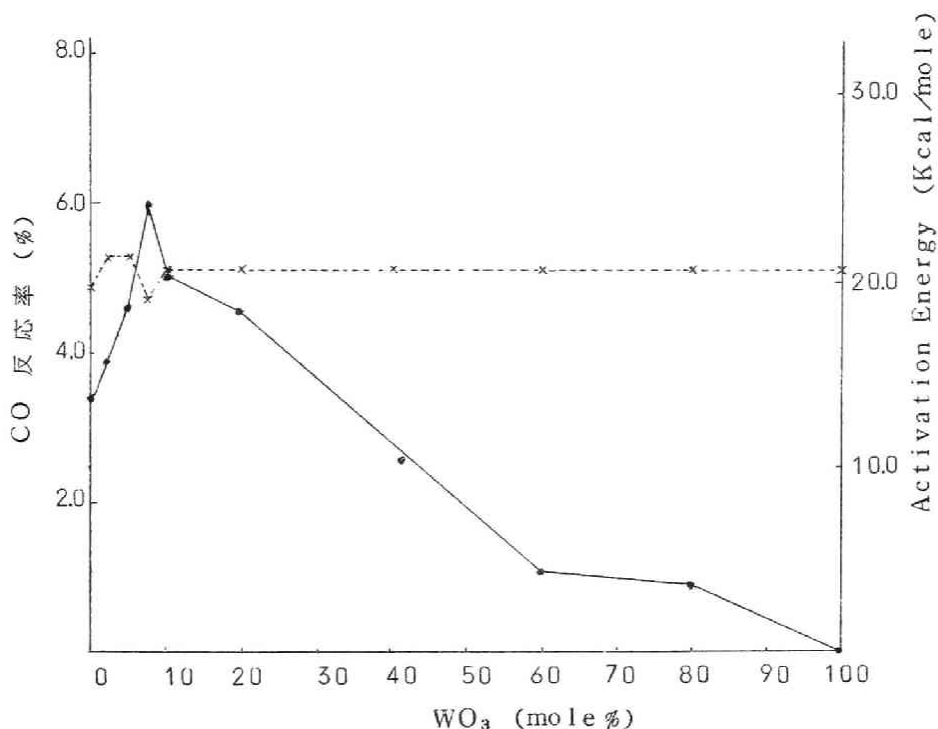
第3-9図  $V_2O_5$ — $WO_3$  系触媒によるCO酸化反応のArrhenius plot 各数値は $WO_3$ 含量(mol%)を示す

媒の比較には定常活性をもつてした。

第3-9図に反応率の対数と温度の逆数をplotしたが、図にみられるように、よい直線関係がある。この勾配から見掛けの活性化エネルギーを算出し、第3-10図に、468°Cにおける反応率と共に図示した。

第3-9図から、 $\text{WO}_3$ を7mol%含む触媒が最大活性を示している。

この活性変化を $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{MoO}_3$ 系の場合の第2-11図と比較してみると、 $\text{MoO}_3$ 添加触媒では $\text{MoO}_3$ を多量添加した触媒でもかなりの活性を有しているのに対して、 $\text{WO}_3$ を添加した触媒では $\text{WO}_3$ を多くすると活性低下が著るしい。



第3-10図  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ 系触媒の活性

—●— 468°Cにおける反応率

---×--- 活性化エネルギー



また見掛けの活性化エネルギーは、 $\text{WO}_3$  7 mol の急激に変化している点を除くと殆んど一定である。

## 考 察

X線回折の結果 (§ 3. 1. 1)  $\text{WO}_3$  を 7 mol % 以下含む試料では  $\text{V}_2\text{O}_5$  構造をとっており、また最大固溶組成の  $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{WO}_3$  ( $\text{WO}_3$  7 mol %) 触媒は  $\text{V}_2\text{O}_5$  より耐還元性が秀れている。更に磁化率の測定結果によれば、やはり固溶限界内では  $\text{WO}_3$  量と共に  $\text{V}^{4+}$  が増加している。

以上の事柄は全て  $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{MoO}_3$  系について認められた事実と一致しており、ただ固溶限界に差があるにすぎない。

一方、 $\text{V}=\text{O}$  結合に基く赤外吸収線の shift については  $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{MoO}_3$  系では明確な shift が認められたのに、 $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{WO}_3$  系では殆んど認められず、この点は大きな差異のように見える。しかしこれは量的な問題であると考えられる。すなわち、§ 2. 2. 1 で考察したように、この吸収の shift が  $\text{V}^{4+}$  の生成に関連あるとすると、当然生成した  $\text{V}^{4+}$  量に shift 量は比例するであろう。

$\text{MoO}_3$  あるいは  $\text{WO}_3$  を添加することにより生成する  $\text{V}^{4+}$  量は、§ 3. 2. 2 で確めたように、助触媒の添加モル数に比例するから、結局  $\text{V}=\text{O}$  結合による吸収の shift は、 $\text{MoO}_3$  又は  $\text{WO}_3$  の固溶限界内での添加モル数に比例することになる。

$\text{MoO}_3$  は  $\text{V}_2\text{O}_5$  に 2.5 mol % 迄固溶するのに対して、 $\text{WO}_3$  は 7 mol % で約  $1/3$  である。 $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{MoO}_3$  ( $\text{MoO}_3$  2.5 mol %) の触媒では shift 量は約  $10\text{ cm}^{-1}$  であるから、 $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{WO}_3$  ( $\text{WO}_3$  7 mol %) では約  $3\text{ cm}^{-1}$  程度の shift しか期待されず、本実験では事実上観測し得なかつたもの

と考えられる。

次に § 2.2.3 で  $V_2O_5-MoO_3$  系では、 $V=0$  の結合がゆるむことが活性向上に役立つと考えた。この推論が  $V_2O_5-WO_3$  にも妥当であるとする、 $V_2O_5-WO_3$  系では、上記の赤外吸収との関連からすると、 $V_2O_5-MoO_3$  系程の活性向上は望めないことになる。第 3-10 図において、最大反応率は約 6% で、これは  $V_2O_5-MoO_3$  系の最大反応率と殆んど同じで（第 2-11 図参照）、予想以上の活性向上があつたように見えるが、この図で、 $V_2O_5$  単独の場合の活性が、第 2-11 図の  $V_2O_5$  単独の場合の活性より大巾に良いことから、出発  $V_2O_5$  に差があつたと考えられ、したがつて、反応率の絶対値で比較するのはよくない。

そこで活性向上の目安として、最大反応率の、 $V_2O_5$  単独の場合の反応率に対する比をとると、 $V_2O_5-MoO_3$  系では、 $MoO_3$  の添加によつて、最大約 3 倍の活性向上があつたのに対して、 $V_2O_5-WO_3$  系では、約 1.7 倍の活性向上があつたにすぎず、 $WO_3$  添加効果が、活性向上に対して、 $MoO_3$  より小なることになる。

また、活性が  $V=0$  結合の強弱に関連あるとすれば、両系とも固溶限界内では、 $V_2O_5$  構造を保もっていることから、活性向上は、活性化エネルギーの低下として表われると考えられるが、 $V_2O_5-MoO_3$  系では  $MoO_3$  の添加によつて明らかに活性化エネルギーの低下が認められるのに対して（第 2-11 図） $WO_3$  添加触媒では、第 3-10 図のように、少量添加した場合は、むしろ活性化エネルギーは  $V_2O_5$  単独の場合より大となり、7 mol 添加した触媒では僅かに減少して、 $WO_3$  添加の活性化エネルギーに対する影響は明確でない。

結局、 $WO_3$  の添加による活性向上は  $MoO_3$  の添加程大きくないといえ

る。

しかし  $\text{WO}_3$  が固溶する範囲で， $\text{WO}_3$  を添加する程  $\text{CO}$  酸化活性は明瞭に増大しており， $\text{MoO}_3$  添加の場合から類推して，この場合も  $V=0$  結合が弱まったことが，活性向上に役立っていることは確かである。

## 総 括

本章では， $\text{V}_2\text{O}_5$  に  $\text{WO}_3$  を添加した場合の効果について調べた。

まず X 線回折法により， $\text{WO}_3$  が 7 mol % 以下の触媒では置換型の固溶体が生成し，結晶構造は  $\text{V}_2\text{O}_5$  構造を保っていることを明らかにした。更に  $\text{WO}_3$  含量の多い触媒は，上記の結晶に  $\text{WO}_3$  が混合したもので， $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{MoO}_3$  系で認められたような新化合物は形成されない。

次に  $\text{WO}_3$  を 7 mol % 含む触媒の還元過程を追跡し， $\text{V}_2\text{O}_5$ ， $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{MoO}_3$  と同様の還元過程をたどること，および，構造的安定性は， $\text{V}_2\text{O}_5$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{MoO}_3$  触媒の間に位することを見い出した。このことは  $\text{WO}_3$  の添加効果の一つは  $\text{V}_2\text{O}_5$  構造の安定化であることを意味する。

$\text{V}_2\text{O}_5$  と  $\text{WO}_3$  を種々の組成比で混合熔融した試料につき，赤外吸収を測定したが， $V=0$  結合に基く吸収の shift は固溶限界が  $\text{WO}_3$  7 mol % と低いため明確でなかった。

一方同じ試料の磁化率を測定した結果，固溶限界内では  $\text{WO}_3$  の添加により直線的に増加し，モル磁化率は  $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{MoO}_3$  と一致した。したがって

この系でも原子制御の原理から  $V^{4+}$  が生成すると考えてよい。

最後に、上記の触媒を用いて CO の酸化反応を行い活性の組成による変化を調べ、 $V=O$  結合が活性中心であり、この結合の性格が上記の物性に反映しているとの考え方にたつて、この触媒活性変化が説明出来ることを示した。

### 第3章 文献

- 1) 河口，  $V_2O_5$  系酸化物の物理化学的性質に関する研究，第2章
- 2) 河口，  $V_2O_5$  系酸化物の物理化学的性質に関する研究，第4章
- 3) 多羅間，寺西，吉田，吉田， 触媒 3 187 (1961)
- 4) Munch et al, J. catalysis, 3, 406 (1964)
- 5) 多羅間，寺西，吉田， 触媒 6 299 (1964)
- 6) Frederickson, Jr., Anal. Chem, 35 818 (1963)
- 7) 多羅間，寺西，田村，吉田， 触媒 4 346 (1962)

## 第 4 章 五酸化バナジウム—硫酸カリウム 系触媒の触媒作用

前二章で、 $V_2O_5$  に六族遷移金属酸化物である、 $MoO_3$ 、 $WO_3$  の添加効果について考察したが、今一つの助触媒の系列としてアルカリ塩類がある。特に  $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$  ( $SiO_2$  は担体) の系は古くから硫酸製造触媒として著名であり<sup>1)</sup>、近年では炭化水素の酸化反応にも利用されている。<sup>2)</sup>

この系の触媒作用については、清浦の融液構造説があるが、<sup>3)</sup> 最近 Viny は各種アルカリ硫酸塩の添加効果を調べ、 $SO_2$  酸化に対して  $Cs_2SO_4$  が最も有効であること、且つ共融点が最も低いことから、清浦説を裏付けている。<sup>4)</sup> また柿木らは、ナフタリン酸化に、 $V_2O_5-K_2SO_4$ —担体の触媒を用い、この反応においても清浦説が適用できることを報告している。<sup>2)</sup>

このようにアルカリ塩の添加効果を主として融点の低下による有効活性点の増大という見地から議論した論文が多いが、本章では前三章で考察して来た  $V=O$  結合に着目して、カリウム塩類の添加効果を研究した。

### § 4.1 五酸化バナジウム—硫酸カリウム系触媒の構造

この系の状態図については、Boreskov,<sup>5)</sup> 清浦および清山らの研究があ

る。清浦は  $K_2SO_4$  が約 38% 以下で  $V_2O_5$  , それ以上で  $K_2SO_4$  の相があり, また  $3V_2O_5 \cdot 2K_2SO_4$  の組成をもつ新たな相が出来ると報じている。<sup>6)</sup> 一方清山らは, 清浦の新しい相は,  $K_2O \cdot 4V_2O_5$  の組成を有するもので, 更に  $K_2O \cdot V_2O_4 \cdot 8V_2O_5$  の組成の相も存在すると報告している。<sup>7)</sup>

これらはいずれも大気中で  $V_2O_5$  と  $K_2SO_4$  を混合溶融して得られる固相についての報告であるが,  $SO_2$  酸化反応中では, 触媒系は清浦の  $V_2O_5$ — $K_2SO_4$ — $SO_3$  系の混合融体であるとするいわゆる「融液構造説」<sup>3)</sup>, Topsoe らの  $V_2O_5$ —ピロ硫酸カリ— $SO_3$  系融体<sup>8)</sup>, Tandy のバナジウム化合物—ピロ硫酸カリ—硫酸カリ系融体<sup>9)</sup> などの説が提出されている。

本節では, X線回折によつて  $V_2O_5$ — $K_2SO_4$  系の結晶構造を検討し, 次に  $SO_2$  酸化反応中の構造について, ESR法を用いて検討した。

#### § 4. 1. 1 $V_2O_5$ — $K_2SO_4$ 系触媒の結晶構造<sup>10)</sup>

本系に対する既往の研究で主な点は,  $K_2SO_4$  38mol% 附近で新しい相が形成されることでその組成については,  $K_2O \cdot 4V_2O_5$  と,  $3V_2O_5$ — $2K_2SO_4$  の二説がある。<sup>5) 6)</sup> また,  $K_2O \cdot V_2O_4 \cdot 8V_2O_5$  も生成すると言われている。<sup>7)</sup> 本節ではこの点を検討する。

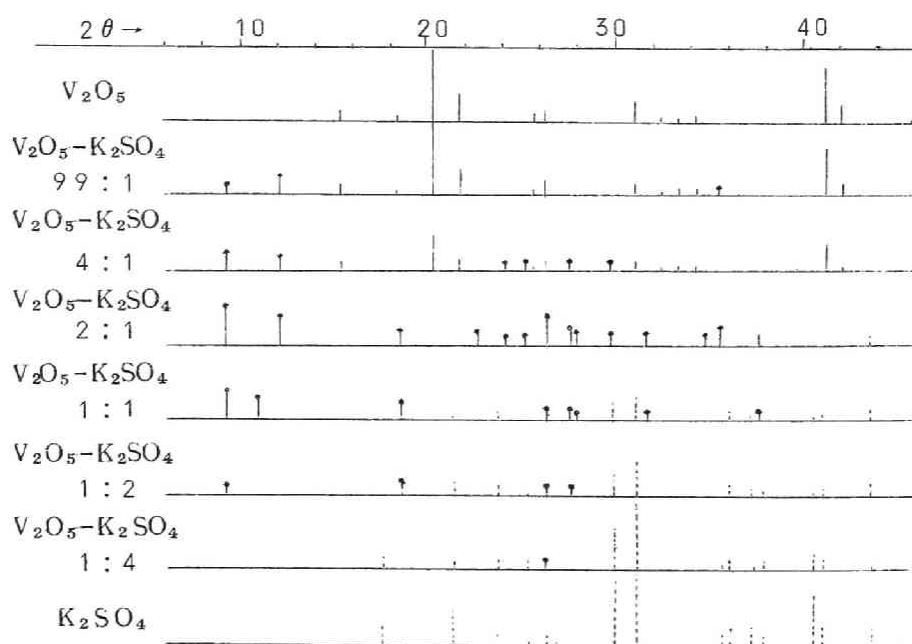
##### 試料および実験法

前章迄と同様  $NH_4VO_3$  から得た  $V_2O_5$  と市販特級の  $K_2SO_4$  を混合溶融してえた試料について, X線回折をノレルコ回折計を用いて測定した。

試料の外観を第4—1表に一括した。

第4-1表  $V_2O_5-K_2SO_4$  系触媒の外観

$V_2O_5-K_2SO_4$ モル比	$K_2SO_4$ wt%	粉体の色	熔融後の状態
100: 0	0.0	明 橙	針状結晶 軟
99: 1	0.9	暗 橙	" "
95: 5	4.2	"	" 硬
80: 20	19.1	褐	微結晶 "
2: 1	32.0	"	" "
1: 1	49.0	"	" "
1: 2	66.2	"	" "
1: 3	74.1	"	焼結状態 軟
1: 4	79.6	"	"
0: 100	100.0	白	熔融せず



第4-1図  $V_2O_5-K_2SO_4$  系触媒 X線回折のダイアグラム

# 実験結果および考察

X線回折の結果をダイヤグラムにして第4-1図に示した。 $K_2SO_4$ が33mol%以下の試料については、 $V_2O_5$ と若干の未知の回折線からなり、33mol%では、殆んどこの新しい相の回折線だけとなる。 $K_2SO_4$ の添加量を更に増加させると、この新しい回折線と $K_2SO_4$ の回折線が重なる。

この新しい相の回折線を Illrionov<sup>11)</sup>、清山らが  $4V_2O_5 \cdot K_2O$  の回折線として報告したものと比較すると、一部は一致するが、一致しない線も認められる。しかしこの不一致のもののほとんどは、清山らが、 $K_2O \cdot V_2O_4 \cdot 8V_2O_5$  に対して与えている回折線と一致する。<sup>7)</sup>

筆者の結果と清山らの結果を第4-2表に示す。

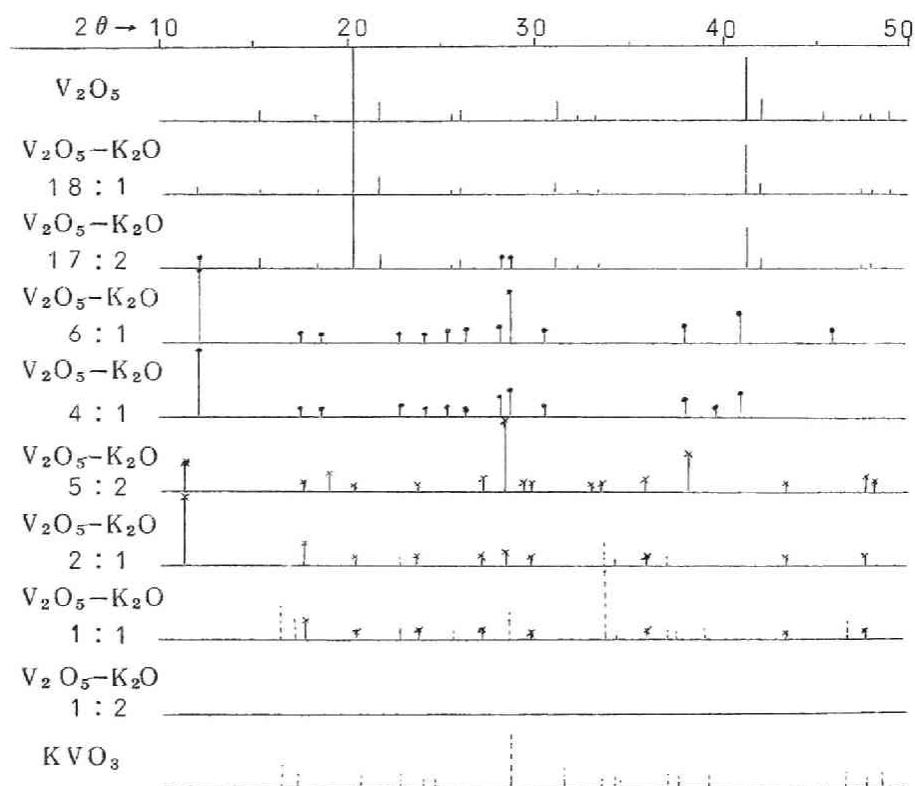
第4-2表  $V_2O_5-K_2SO_4$ 系で生成する新相のX線回折線の比較

$V_2O_5-K_2SO_4(2:1)$	$K_2O \cdot 4(6)V_2O_5$	$K_2O \cdot V_2O_4 \cdot 8V_2O_5^*$
d (Å)	d (Å)	d (Å)
10.25	10.16	
9.48	9.50	
7.332		7.37
4.756	4.73	
3.495		
3.371		3.39
3.220		3.35
3.104		3.11
2.990		
2.925		2.94
2.893	2.87	
2.517		2.529
2.383	2.37	



このように  $K_2SO_4$  を 33 mol% 含む試料では二つの新しい相が生成しているが、これらが、清山らの主張するように硫酸基を含まぬ相か、あるいは清浦らの説に従がつて硫酸基を含んでいるものかどうか検討する必要がある。また組成についても Illarionov らは  $V_2O_5/K_2O$  が 4/1 としているが、一方彼等は  $V_2O_5-Na_2O$  系では (6:1) の組成の新しい相が生成すると報じている。<sup>11)</sup>

そこで  $V_2O_5$  と  $K_2O$  を種々の組成比で混合溶融して調整して得た試料の X 線回折を測定した結果第 4-2 図に示したような回折線が得られた。



第 4-2 図  $V_2O_5-K_2O$  系試料 X 線回折のダイアグラム

この図から明らかなように、 $V_2O_5/K_2O$ の比が(6:1)と(4:1)では殆んど同一の回折線が得られ、これらは、 $V_2O_5$ とは全く異なっている。この回折線から面間隔を算出し、第4-2表に示した清山らの結果と比較すると第4-3表のようになった。

第4-3表 6(4)  $V_2O_5-1K_2O$  試料の面間隔

d (Å)	帰属	d (Å)	帰属
7.344	B	3.095	B
4.766	A	2.927	B
3.571	?	2.848	A
3.371	B	2.366	A

Aは第4-2表の  $K_2O \cdot 4(6) V_2O_5$  に対応

Bは第4-2表の  $K_2O \cdot V_2O_4 \cdot 8 V_2O_5$  に対応

この表から、 $d=3.571$ の回折線を除き、得られた回折線は、 $K_2O \cdot 4 V_2O_5$ か、 $K_2O \cdot V_2O_4 \cdot 8 V_2O_5$ のいずれかに対応づけられることがわかる。しかも第4-2表との対比から、これらは、 $V_2O_5-K_2SO_4$ (2:1)の試料の示す回折線とも対応していることも明らかで、結局、 $V_2O_5-K_2SO_4$ 系で得られた新相には硫酸基が含まれていないことが明らかになった。

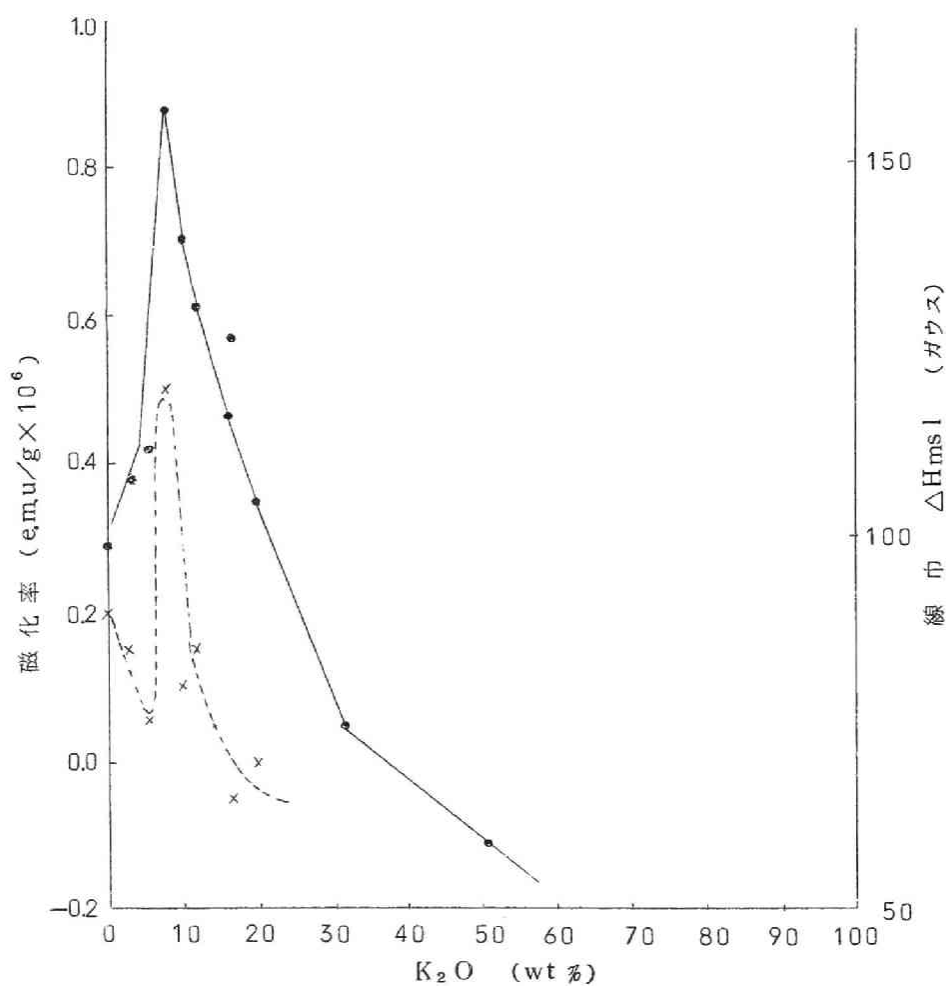
ただし、試料全体としては硫酸基が含まれていることは、試料調整時に殆んど重量減少がないこと<sup>7)</sup>と、§4.2.1で述べるように、赤外吸収スペクトル中に  $SO_4^{2-}$  に基く吸収が存在することから明らかである。

したがって、混合した  $K_2SO_4$  は試料調整時に一部が分解して、 $V_2O_5$ と  $K_2O$ を混合溶融したと同じ状態になり、これは結晶化するが、硫酸基を含む相は  $V_2O_5$  と無定形相を形成しているものと考えられる。

このことは次節で述べるように  $V_2O_5-K_2S_2O_7$  系では，ある組成比で試料全体が無定形相になることから当然考えられることである。

次に  $V_2O_5-K_2O$  系で得られた新相の組成であるが，X線回折のみからは，(6:1) か (4:1) か定めることはできない。

そこでこれを決定する目的でこの系の磁化率と ESR 吸収を測定したと



第4-3図  $V_2O_5-K_2O$  系試料の磁化率および ESR 吸収

ころ，第4-3図の結果を得た。

この図をみると， $K_2O$ を8 wt% ( $V_2O_5/K_2O=6/1$ ) 含む試料が最大磁化率を示し，またE S R吸収巾も最大である。前者は $V^{4+}$ 量を，後者は構造変化を反映している。これらの事実と $V_2O_5-Na_2O$ 系では明確に(6:1)組成の化合物が生成していることを考え併せると<sup>11)</sup>， $V_2O_5-K_2O$ 系においても(6:1)組成のものが生成しているとする方が妥当であろう。

したがって $V_2O_5-K_2SO_4$ 系に現われた新相のうち，第4-2表で $K_2O \cdot 4V_2O_5$ としたものは， $K_2O \cdot 6V_2O_5$ とした方が妥当であると考ええる。

なお $V_2O_5-K_2O$ 系では第4-2図に示すように(6:1)組成の外に新相が形成されるが，これらは $V_2O_5-K_2SO_4$ 系とは無関係であるので，その考察は省略する。

#### § 4.1.2 $V_2O_5-K_2SO_4$ 系触媒の $SO_2$ 酸化反応中の構造<sup>13)</sup>

この章の緒言でも述べたように $V_2O_5-K_2SO_4$ 系触媒は，作用状態で融体となっており， $K_2S_2O_7$ が生成しているとの説がある。Tandyらは反応ガスで触媒を処理した後の重量増加と， $V^{4+}$ の分析から $VOSO_4$ ， $K_2S_2O_7$ の生成を結論している<sup>9)</sup>。

他の研究者も $V^{4+}$ の生成を認めているが， $VOSO_4$ の生成については確実な実験的裏付けがない。

そこで筆者は，まず $K_2S_2O_7-V_2O_5$ 系のX線回折とE S R吸収を測定し，次に $SO_2$ 酸化反応に使用した後の触媒についてE S R吸収を測定し， $SO_2$ 酸化反応中の構造を調べた。

#### § 4. 1. 2. 1 $V_2O_5 - K_2S_2O_7$ 系の構造

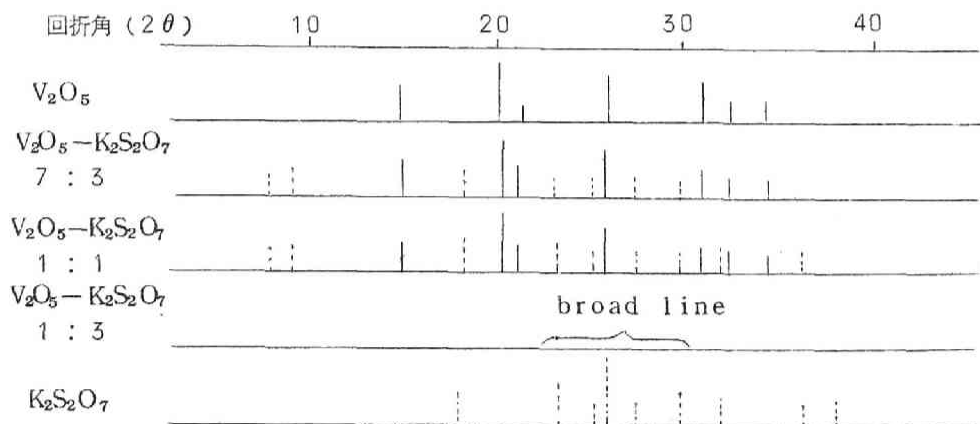
##### 試料および実験法

$V_2O_5$  は常法により  $NH_4VO_3$  から調製し，これに市販特級の  $K_2S_2O_7$  を加え， $V_2O_5$  が 10, 15, 25, 40, 50 および 70 mol % になるよう混合試料を作り，これを  $450^\circ C$  で硬質ガラス封管中で加熱した。封管を用いたのは， $K_2S_2O_7$  が分解して  $SO_3$  が系外に逃散するのを避ける為である。 $V_2O_5$  が 40 mol % 以下の試料は上記の温度で完全に熔融し，暗褐色となった。 $V_2O_5$  が 50, 70 mol % の試料では焼結状態であつた。

X線回折 ノレルコ X線回折計を対陰極銅で用いた。

E S R 測定 東京電気精機製 X-band スペクトロメーターを用い常温で測定した。

磁化率測定 Gouy 法によつた。(§ 1. 1. 2 参照)



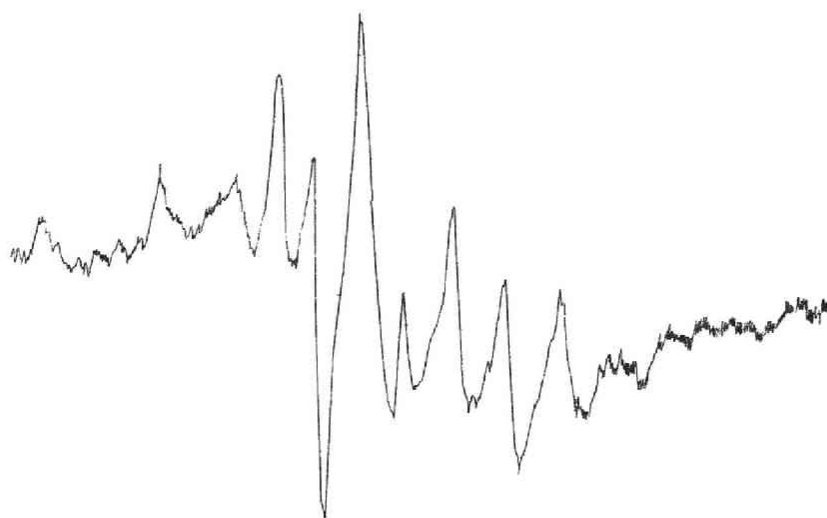
第 4-4 図  $V_2O_5 - K_2S_2O_7$  系触媒の X 線回折ダイアグラム

## 実験結果

X線回折の結果を第4-4図に示した。

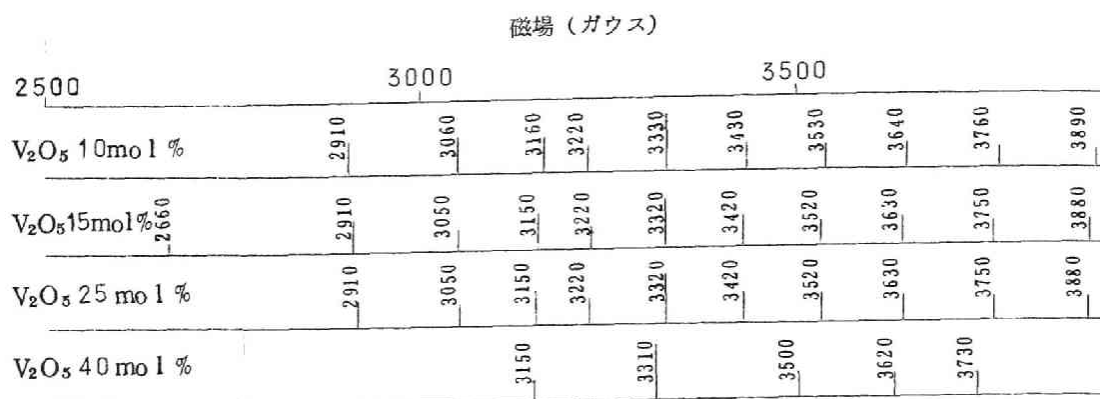
図から明らかなように、 $V_2O_5$  が 50 mol % 以上含む試料では、 $V_2O_5$  と  $K_2S_2O_7$  による回折線が認められるが、 $V_2O_5$  が 25 mol % の試料では  $2\theta$  で  $30^\circ$  附近に broad な線があらわれ、無定形物質の生成を示している。

次に ESR 吸収の結果であるが、 $V_2O_5$  が 10, 15, 25 mol % の試料では、超微細構造 (h. f. s.) を有するスペクトラムが得られた。 $V_2O_5$  が 15 mol % の試料の図を第4-5図に、また各試料の h. f. s. のダイヤグ



第4-5図  $V_2O_5$ - $K_2S_2O_7$  試料の ESR スペクトラム  
 $V_2O_5$  15 mol %

ラムを第4-6図に示した。



第4-6図  $V_2O_5$ - $K_2S_2O_7$ 系触媒 ESR吸収の超微細構造

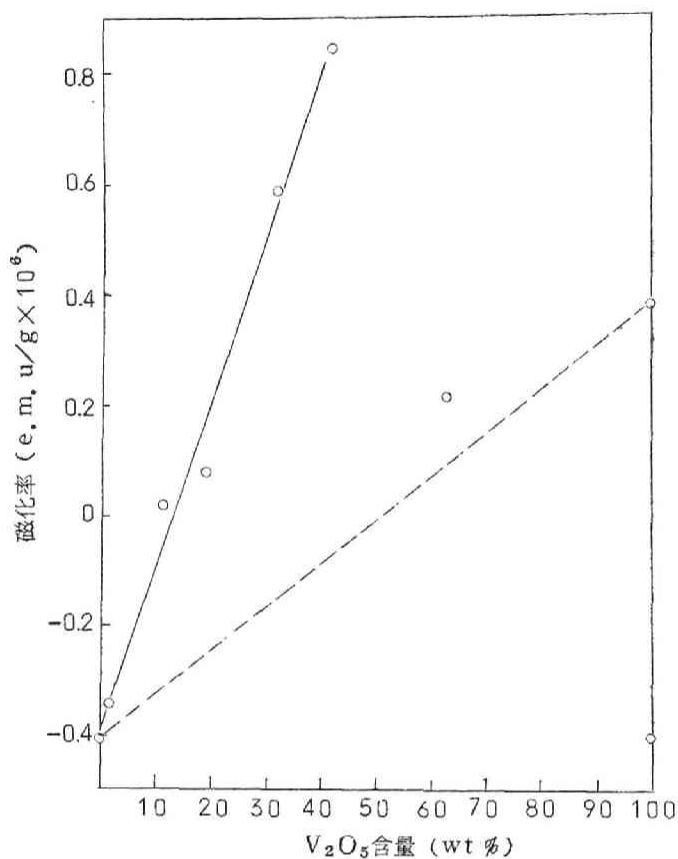
第4-5図をみると, h. f. s. は12~13本の線からなり真中の8本の強度が大きい。 $V_2O_5$ を40mol%含む試料は完全に融解したが, h. f. s. の分離は悪い。

試料調製中に $V^{4+}$ の生成が考えられるのでこの点を検討するために, 磁化率の測定を行なった。その結果を第4-7図に示す。

この図から明らかなように, 磁化率の各点を結ぶ曲線は,  $V_2O_5$ の $\chi_g$ と $K_2S_2O_7$ のそれを結ぶ直線(点線)より大きくずれており,  $V^{4+}$ の生成を示している。そして極大が $V_2O_5$  40mol%の組成にある。

## 考 察

まずX線回折の結果 $V_2O_5$ が15~40mol%の組成の試料では, 明確な回折線を与えなかつたことから,  $V_2O_5$ ,  $K_2S_2O_7$ の結晶構造がくずれてしまっていることが判る。これからVイオンが分散のよい状態で存在するこ



第 4-7 図  $V_2O_5-K_2S_2O_7$  系触媒の磁化率  
 $V_2O_5$  63 wt % の試料は不完全熔融試料

とが結論されるが、更にこの結論は ESR 吸収の結果からより明確である。すなわち、ESR 吸収を測定すると h. f. s を有する吸収が得られたが、これは § 1.1.2 の議論から判るように、 $V^{4+}$  イオン間の相互作用がないか又は極めて小のときに認められるものである。

ところで磁化率の測定結果は、 $V^{4+}$  イオンが多量に存在することを示しており、したがってこの系で  $V_2O_5$  と同程度の各  $V^{4+}$  間の相互作用があるとすれば、 $V^{4+}$  が増加しているだけ、全体としての  $V^{4+}$  同志の相互作用は



大となり，h. f. s. は認められない筈である。

しかし，この系で h. f. s. が認められたことは  $V^{4+}$  が孤立した状態にあることを意味する。

次にこの吸収の帰属であるが，次式に従がつて  $VOSO_4$  の生成が考えられるので，<sup>1)</sup>  $VO^{2+}$  に



基く可能性が強い。この点を確めるために， $VOSO_4$  を反磁性物質である  $\gamma-Al_2O_3$  上に 0.5% 担持させた試料の吸収と比較してみると（§ 1.2.2 第 1—14 図），これは第 4—5 図と全く一致しており，上記の推定を裏付けるものである。

#### § 4.1.2.2 $V_2O_5-K_2SO_4$ 系触媒の反応中の構造<sup>13)</sup>

##### 試料および実験法

触媒， $(COOH)_2$  溶液に  $V_2O_5$  と  $K_2SO_4$  を溶解させ，ケイソウ土を加え蒸発乾固後， $450^\circ C$  で 5 時間仮焼して得た。 $(COOH)_2 : V_2O_5 : K_2SO_4$  をモル比で，1.5 : 3 : 7 とし， $V_2O_5-K_2SO_4$  がケイソウ土に対して 40 wt % になるようにした。

反応ガスは， $SO_2$  を約 8% 含む空気— $SO_2$  混合ガスを用い，通常の流通法で反応を行なった。

反応率は反応前後のガス中の  $SO_2$  をヨードメトリーで分析して算出した。<sup>14)</sup>

E S R 測定 一定時間反応させた触媒を反応ガス雰囲気中で急冷した後，  
 空気中で，E S R 測定用試料管（パイレツクス）に詰め，常温で測定した。

## 実験結果

第 4 - 4 表に反応条件と反応率を示した。

第 4 - 4 表  $\text{SO}_2$  酸化反応条件および反応率

触媒  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{SO}_4 (3:7)$  - ケイソウ土

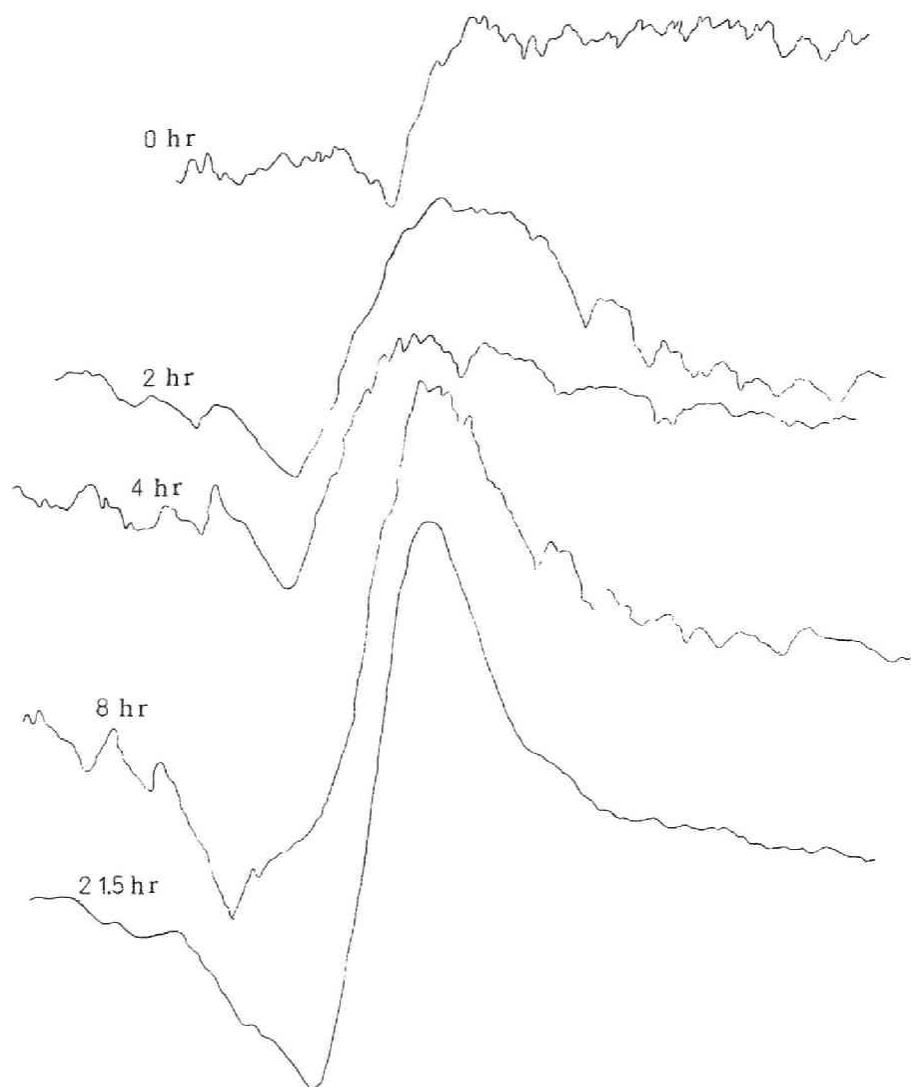
実 験 番 号	原料ガス濃度 (%)	反応時間 (hr)	反 応 率 (%)
K - V - K - 1	8.63	1	89.3
K - V - K - 2	"	2	89.6
K - V - K - 3	8.59	4	96.7
K - V - K - 4	6.23	"	93.6
K - V - K - 5	8.25	8	95.7
K - V - K - 6	8.18	21.5	94.5

この表から，わずかであるが，反応開始より，4 時間程度後に反応率は  
 極大となり，それ以後はほぼ一定の活性を保つことが判る。

反応後のこれらの触媒の E S R 吸収を測定したところ，第 4 - 8 図の結  
 果を得た。

反応前には  $\Delta H_{msl}$  が約 90 ガウスの弱い吸収であるが，反応の進行と  
 共に強度が増し  $\text{V}^{4+}$  イオンの増加を示している。また吸収巾は反応時間が  
 8 時間迄は増加して行き，反応時間が 21.5 時間の試料では再び減少して  
 いる。

更に注目すべきは，反応時間が2時間から8時間の試料で，弱いh.f.s.が現われていることである。21.5時間の試料ではほとんどh.f.s.は認



第4-8図  $\text{SO}_2$  酸化反応後の触媒のESR吸収スペクトル

触媒  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{SO}_4(3:7)$  - ケイソウ土

数値は反応時間

められない。

## 考 察

まず反応率が反応開始後 4 時間で極大になったことは、反応の進行に伴い触媒がより活性な状態になることを意味するが、これは E S R の吸収強度の変化から考えて、 $V^{4+}$  イオンの増加と直接関係はない。何故なら、E S R の結果は、 $V^{4+}$  イオンが反応の進行と共に増加しているのに反応率は 4 時間以後ほぼ一定にとどまるからである。(450°C の熱力学的平衡転化率は 98.6%)

したがって活性の増加は構造的な変化に基くものと思われる。

E S R 吸収の吸収巾が、反応時間 8 時間迄増加し、同時に弱い h. f. s が現われ、21.5 時間の反応では、巾が狭くなり、h. f. s も消失することとは次のように解釈される。

新らしく調製した触媒は、 $V_2O_5$  単独触媒におけると同様、 $V^{4+}$  が孤立しておらず、 $V^{4+}$  濃度が低いにも拘らず、h. f. s を与えないが、反応の進行に伴い、 $SO_3$  を取り込み、 $V_2O_5$  と  $K_2S_2O_7$  を混合したと同様な状態に近づく。その結果 V イオン間の結合が切れ、孤立した  $V^{4+}$  が増加して来る。但し一部は完全に孤立しないため、いわゆる分離されない h. f. s のために巾は広くなり、その吸収の上に孤立した  $V^{4+}$  イオンによる h. f. s が重畳している。

この h. f. s は明瞭ではないが、前の  $V_2O_5-K_2S_2O_7$  の E S R と比較して  $VO^{2+}$  に基くと考えられる。

更に反応が進行すると  $VO^{2+}$  濃度が高くなるため、 $VO^{2+}$  間の双極子相互作用が効果をあらわし、いわゆる exchange narrowing によつて巾は

せまくなり，h. f. s も消失する。

$\text{VO}^{2+}$  イオン濃度が高くなると h. f. s が現われなくなるのは，前の  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  系で  $\text{V}_2\text{O}_5$  を 40 mol % 含む場合， $\text{V}_2\text{O}_5$  が低濃度の試料程明瞭な h. f. s を与えなかつたことからもうなずける。

以上のように考えると，反応中の  $\text{V}^{4+}$  イオンは，互いに孤立した状態にある。そして少くとも一部分は  $\text{VO}^{2+}$  となつている。Tandy によると  $450^\circ\text{C}$  で反応中生成する  $\text{V}^{4+}$  は全イオンの 17 % 程度であり，残りは  $\text{V}^{5+}$  の状態にある。そして  $\text{V}^{4+}$  が孤立した  $\text{VO}^{2+}$  になつていることからバナジウム原子間の結合は完全に切れていると考えられ，したがって  $\text{V}^{5+}$  も孤立した  $\text{V}=\text{O}$  になつていると思われる。

#### § 4.2 五酸化バナジウム—硫酸カリウム系触媒の物性と活性

前節では，この系の結晶構造と  $\text{SO}_2$  酸化反応中での  $\text{V}_2\text{O}_5$  の状態を調べた。結晶構造の研究からは，この系では， $\text{V}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$  又は  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—WO}_3$  系などで認められた，置換型の固溶体は生成せず他の新しい化合物が生成しており，従がつて， $\text{K}_2\text{SO}_4$  には  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$  系などで考察したように， $\text{V}_2\text{O}_5$  構造を保持する効果はない。しかし  $\text{SO}_2$  酸化反応中で  $\text{V}=\text{O}$  が存在している事実から考えると，この系でも  $\text{V}=\text{O}$  が触媒反応に重要な役割を果たしていると考えられる。

そこで本節では，前の二つの系と同様な手法でこの系の赤外吸収と磁性

を調べ、その結果と、水素還元速度、CO 酸化活性とを比較検討した。

#### § 4. 2. 1 $V_2O_5-K_2SO_4$ 系触媒の赤外吸収<sup>10)</sup>

$V_2O_5-K_2SO_4$  系では、 $K_2SO_4$  が 33mol % 附近で新たな化合物が形成されるが、このような構造的変化がある場合  $V=0$  結合がどのように変化するかを、赤外吸収法で調べるのが本節の目的である。

##### 試料および実験法

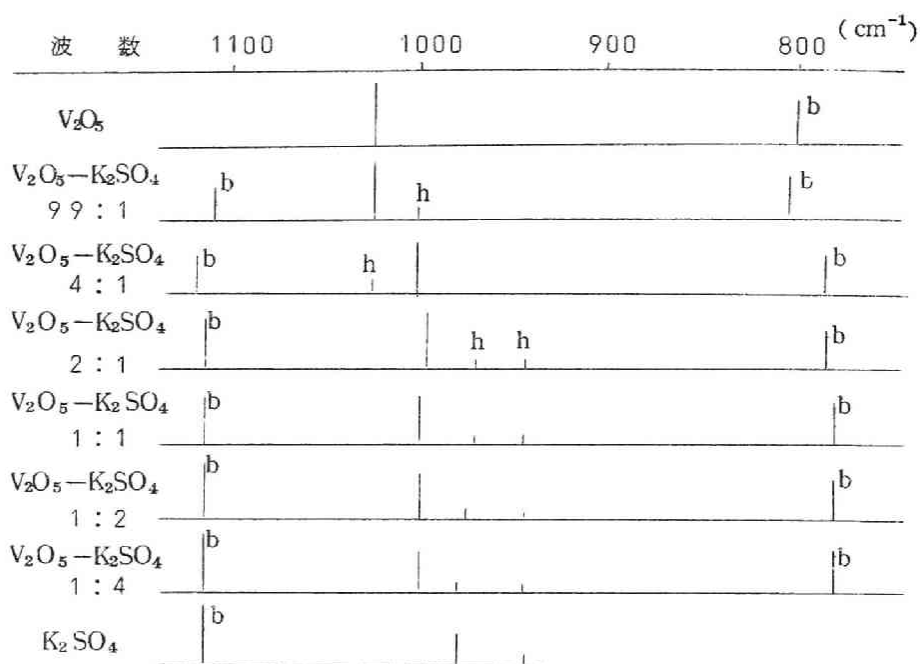
試料は § 4. 1. 1 で述べたものと同一である。赤外線吸収は、前節と同様日本分光製赤外吸収計を用いた。

##### 実験結果

各種組成の赤外吸収図を第 4—9 図に示した。

$K_2SO_4$  が 1 % の試料では、 $V=0$  の吸収は  $V_2O_5$  と同じ  $1025\text{ cm}^{-1}$  にあるが  $1000\text{ cm}^{-1}$  附近に肩があり、一方  $K_2SO_4$  が 20 % の試料では  $1020\text{ cm}^{-1}$  附近に肩をもち、中心が  $1000\text{ cm}^{-1}$  にある吸収となる。更に  $K_2SO_4$  の含量が増加し、33mol % となると  $1020\text{ cm}^{-1}$  附近の肩がなくなり、逆に 940, 970 に肩をもち、中心が  $1000\text{ cm}^{-1}$  の吸収となり、 $K_2SO_4$  が更に増すと、この吸収が相対的に弱くなって行く。

この外に  $800\text{ cm}^{-1}$ ,  $1100\text{ cm}^{-1}$  附近に Broad な吸収があるが、これらの吸収強度は変化するが位置はほとんど変化しない。



第4-9図  $V_2O_5-K_2SO_4$ 系触媒の赤外吸収スペクトルの  
ダイアグラム

b : broad peak      h : hump

## 考 察

まず  $V_2O_5$  及び  $K_2SO_4$  のみの赤外吸収図と上で得られた吸収図を比較することにより次のことが判る。

すなわち、 $800\text{ cm}^{-1}$ のBroadな吸収は§ 1.1.2に述べたように、VとOの格子振動が関与している振動であるが、これは  $K_2SO_4$  の添加によつて殆んど影響を受けない。したがつて、§ 1.1で述べた  $V-O_{II}$ 、 $V-O_{III}$ の結合はほとんど変化がないであろう。

次に硫酸基に基く振動が、 $1100\text{ cm}^{-1}$ と、 $980, 940\text{ cm}^{-1}$ に現われることが、 $K_2SO_4$ の吸収図から判るが、これらのうち、最も強い $1100$

$\text{cm}^{-1}$  の吸収は既に  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を 1 % 含む試料で現われ、他の二つは、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  33 mol % の試料から認められる。

最後に  $1000\text{ cm}^{-1}$  の吸収であるが、これには二つの解釈が考えられる。

第 1 の解釈は  $\text{VOSO}_4$  における  $\text{V}^{4+} = 0$  と同一の吸収とするものである。これの実験的支持としては  $\text{VOSO}_4$  の IR 吸収を測定すると  $1000\text{ cm}^{-1}$  に吸収が現われる事実がある。<sup>15)</sup>  $\text{V}^{4+}$  が生成していることは、次節の磁化率の測定から判明しているので、この解釈は一応の根拠がある。

第 2 の解釈は  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$  系と同様  $\text{V}^{5+} = 0$  の吸収が  $\text{K}_2\text{SO}_4$  の添加によつて  $1025\text{ cm}^{-1}$  から  $1000\text{ cm}^{-1}$  へ Red shift したとするものである。

まず第 1 の解釈に対してであるが、図 4—9 図や、本文で説明したように、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  が 33 mol % 以上の試料では、 $\text{SO}_4^-$  に基く吸収と問題の吸収のみとなる。したがつて第 1 の解釈に従うと、V イオンは大部分  $\text{V}^{4+}$  イオンとして存在することになる。ところが次節に示すように、磁化率の測定結果は、この系での  $\text{V}^{4+}$  量は、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$  系における量より、はるかに少ないことを示している。更に Tandy の化学分析の結果は、 $\text{SO}_2\text{—SO}_3\text{—空気混合気体}$  においてすら、生成  $\text{V}^{4+}$  量はほぼ 17 % である。<sup>9)</sup>

したがつて、問題の吸収を  $\text{V}^{4+} = 0$  のみに基くとするには無理がある。

次に、第 2 の解釈に対してであるが、先に  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$  系において認められた Red shift を、 $\text{V}^{4+}$  の生成と関連づけて説明した。その場合、shift 量と磁化率とは平行関係にあり、磁化率が、 $\text{V}_2\text{O}_5$  での値  $0.38 \times 10^{-6}\text{ e.m.u}$  から、 $\text{MoO}_3$  を 25 mol % 含む試料の値  $1.18 \times 10^{-6}\text{ e.m.u}$  に増加したのに対して、 $10\text{ cm}^{-1}$  の shift が認められた。



本系では次節で述べるように、試料 1 g 当りの磁化率は  $\text{K}_2\text{SO}_4$  33 mol % を含む試料では、むしろ  $\text{V}_2\text{O}_5$  での値より減少しており、 $\text{O}^{2-}$  イオンと、 $\text{SO}_4^{2-}$  イオンの反磁性項が異なるとしても、生成している  $\text{V}^{4+}$  量は  $\text{MoO}_3$  添加系に比べて少ない筈である。また、 $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{MoO}_3$  系では  $\text{MoO}_3$  の添加量と共に漸次吸収が長波長側へ shift したのに対して、本系の場合、もともと存在する  $1025\text{ cm}^{-1}$  の吸収とは別の吸収として長波長の吸収が認められ、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  の添加量を変化させると互いの相対的強度が変化する。

したがって、 $1000\text{ cm}^{-1}$  の吸収を  $\text{MoO}_3$  添加系と同様な意味で  $1025\text{ cm}^{-1}$  から shift したとすることはできず、新しい吸収として取扱うべきである。

ただしこの吸収が、本系の組成、および類似化合物の赤外吸収図と比較して、 $\text{V}=\text{O}$  結合に基くことは確実であり、この吸収が支配的となつた  $\text{K}_2\text{SO}_4$  33 mol % の試料において、 $\text{V}^{4+}$  量が少ないことを考えると、 $\text{V}^{5+}=\text{O}$  結合に基くものと結論される。

このような  $\text{V}=\text{O}$  結合が出現した理由は、 $\text{MoO}_3$  添加系のように、バナジウム原子の電気陰性度が低下することにあるとは考えられないことは上に述べた。

一万 Å 線回折によると、この系では、新化合物が形成されており、 $1000\text{ cm}^{-1}$  の吸収の出現状態をみると、この新化合物と関連があることは明らかで、結局  $\text{V}_2\text{O}_5$  構造内では  $1025\text{ cm}^{-1}$  の吸収を与える  $\text{V}=\text{O}$  結合が、無定形相も含めた新しい相中に孤立して存在するために、より弱い結合となり、 $1000\text{ cm}^{-1}$  に吸収を与えると解釈するのが妥当であろう。

#### § 4.2.2 $V_2O_5$ — $K_2SO_4$ 系触媒の磁性<sup>10) 12)</sup>

本系では，固溶体は生成しないが， $V^{4+}$  イオンが生成することが既に報告されているので，その量，性質について，磁化率，ESR吸収を測定して検討し， $V_2O_5$ — $MnO_3$ 系等の場合と比較した。

##### 試料および実験法

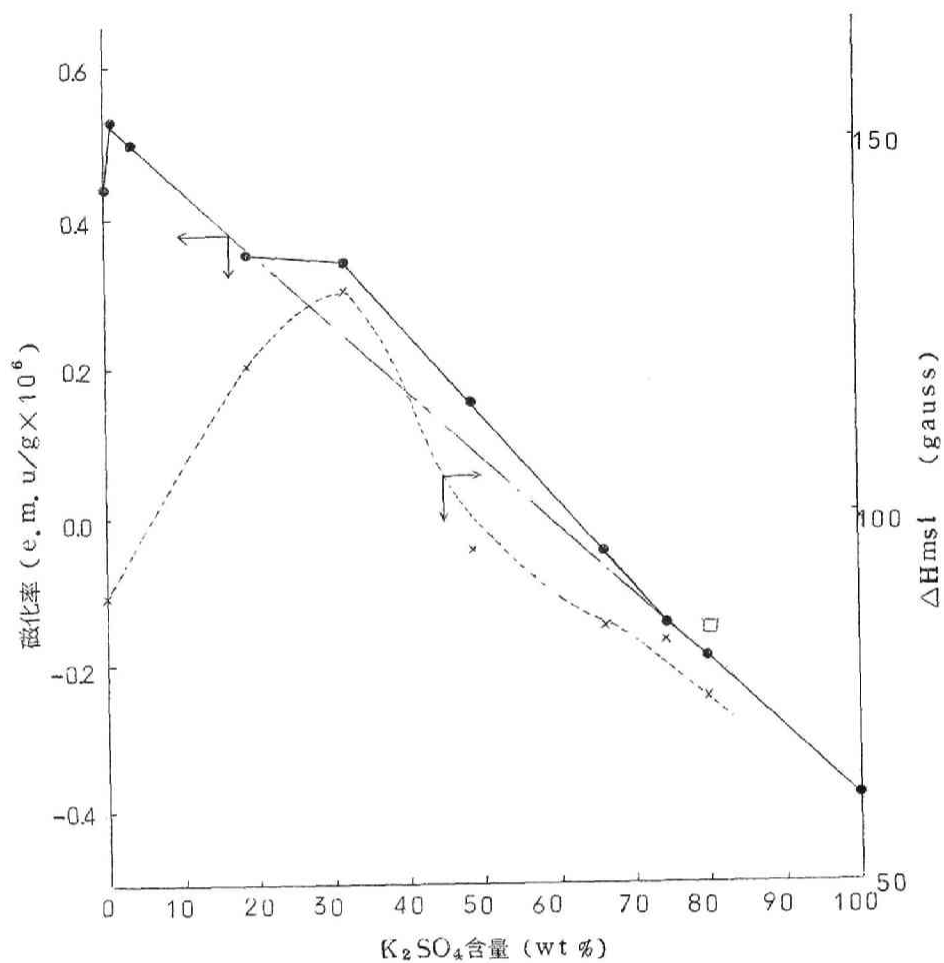
試料は § 4.1.1 で用いたのと同じであり，実験法は § 2.2.2 で行なったと同じである。

##### 実験結果および考察

##### 磁化率

各試料の磁化率を第4—10図に示した。本系では，先の， $MnO_3$ ， $WO_3$  を添加した場合と異なり，極く少量（1mol %）の $K_2SO_4$ の添加によって，少し磁化率は上昇し，以下 $K_2SO_4$  の添加量と共に減少する。減少はほぼ直線的であるが， $K_2SO_4$  が33mol から66mol % では，直線（図の鎖線）より $\chi$ が僅か大きい方へずれている。

磁化率がわずかに増加するのは，この場合，積率的に“原子価制御の原理”は適用されないから， $K_2SO_4$  が分解し，その結果生じる $V^{4+}$  に基くものであつて，その量は $V_2O_5$ — $MnO_3$  系に比較して少ないことが磁化率の比較からいえる。すなわち， $V_2O_5$ — $MnO_3$  系で $MnO_3$  を25mol %含む場合  $1.18 \times 10^{-6}$  e.m.u なる磁化率が得られたのに対して，本系では $K_2SO_4$  を33mol 含有する試料は  $0.35 \times 10^{-6}$  e.m.u の磁化率を示すにすぎない。



第 4 - 10 図  $V_2O_5-K_2SO_4$  系触媒の磁化率および E S R 吸収巾 ( $\Delta H_{msl}$ )

#### E S R 吸収

各試料の E S R 吸収を常温で測定したところ，単一の吸収が得られた。吸収形は  $V_2O_5$  の吸収とよく似ており， $g$  値は，全域にわたり一定で 1.96 であった。

各試料の線巾は，第4-10図に磁化率と共に併記したように変化し， $K_2SO_4$  33mol% の試料が最大巾を示した。

$g$  値が一定であることは，不対電子に対する酸素イオンの結晶場の影響が $V_2O_5$  の場合とほぼ同様であることを示すと考えられる。また吸収が単一であることは，格子ースピン緩和時間が短いためとする可能性もあるが， $g$  値から考えて，むしろ $V_2O_5$  について推論したように，電子が局在化していないためであると考ええる。実際 $K_2SO_4$  80mol%の組成の試料について，液酸温でESR吸収を測定したところ僅かに線巾は増加した。（第4-10図口印）したがって，線巾に対する， $T_1$  の影響は小さいことが判る。

吸収巾が組成によつて変化し， $K_2SO_4$  33mol% で極大をとることの理由はよく判らないが，X線回折の結果と比較すると，構造と関係のあることだけはいえる。

このことについては更に検討を要する。

#### § 4.2.3 $V_2O_5-K_2SO_4$ 系触媒の水素による還元

前節迄，本系触媒の構造，物性について検討し， $K_2SO_4$  が33mol%の組成の試料は，新しい構造となり，同時に物性の変化も最大になることを見だし，特に赤外吸収の測定から $V=O$ 結合は，大きく弱まることを結論した。

これらの事柄が，触媒活性と関連があるかどうか，特に $MoO_3$ ， $WO_3$ 添加系の場合と同様二重結合的な $V=O$ 結合が， $K_2SO_4$  の添加によつて，より活性になるかを検討するため，本節では触媒の水素還元速度を調べ，

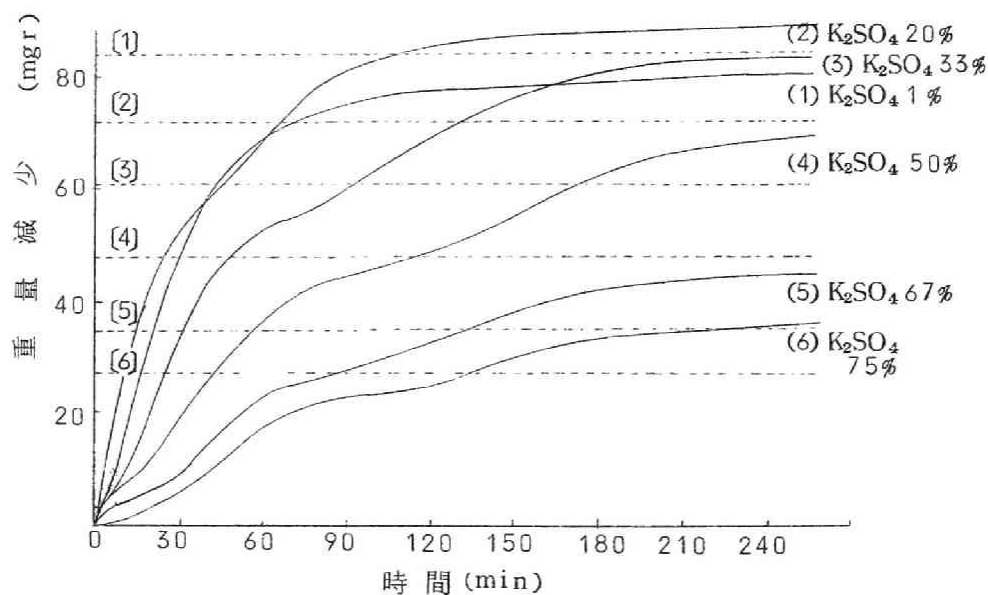
次節でCOの酸化活性を調べた。

#### 試料および実験法

試料は第4-1表に挙げたと同一のものを使用した。水素による還元速度は島津製作所製感度1mgのトーシオン型熱天秤を使用し、試料500mg、水素流速125cc/min、温度400~500°Cの範囲の条件で、重量減少を追跡することによつて求めた。なお水素を流通する前にCO<sub>2</sub>で系内を置換した。

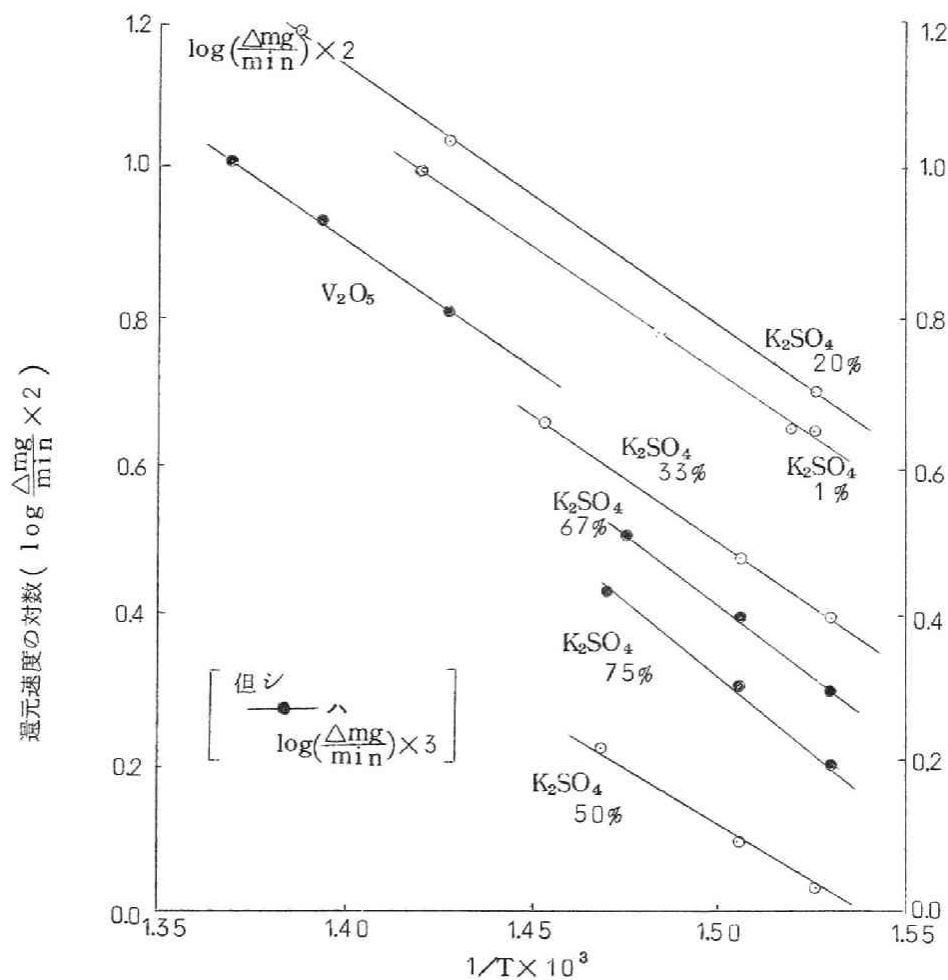
#### 実験結果および考察

各試料の重量の時間的变化の一例を第4-11図に示したが、図から明らかなように、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1mol%の試料を除き、還元は二段階に進む。図



第4-11図 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系触媒の水素還元曲線

中の破線は各試料中の  $V_2O_5$  が  $V_2O_3$  になる理論値を示すが、いずれの試料も平衡時には、この破線を越えている。 $V_2O_5$  のみを水素還元したときには  $V_2O_3$  になることが知られているから、これは試料中に含まれる化合物または  $K_2SO_4$  が分解して、 $SO_2$  または  $H_2S$  として放出されるためであ



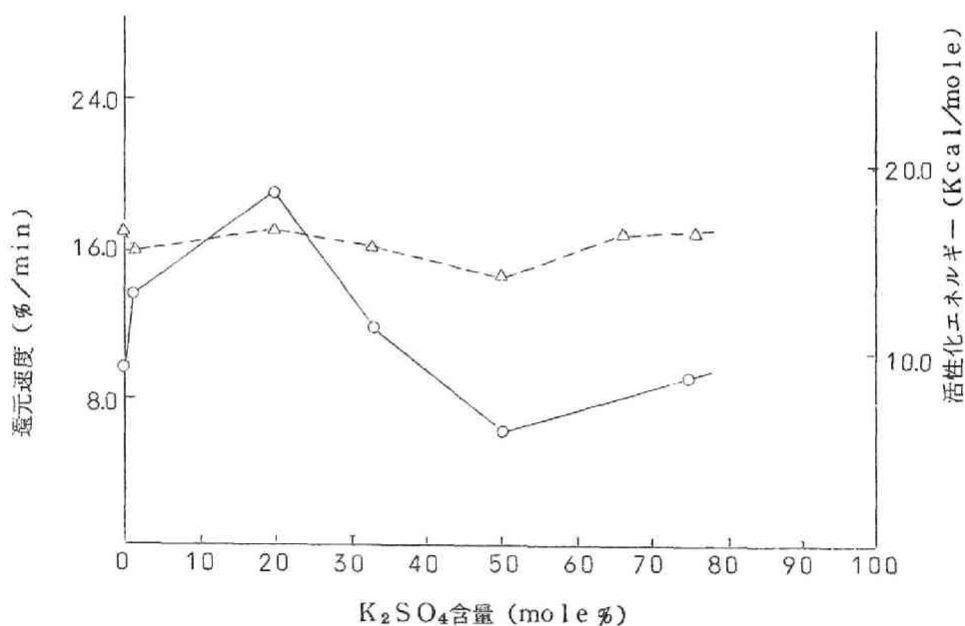
第 4 - 1 2 図  $V_2O_5-K_2SO_4$  系触媒の水素還元速度の  
Arrhenius plot  
各数値は  $K_2SO_4$  含量 (mol%) を示す

ろう。

そこで，図の最初の還元段階をもつて  $V_2O_5$  から  $V_2O_3$  への還元とみなし，初期速度を求め温度による変化を図示したのが，第4-12図である。この直線の勾配から見掛けの活性化エネルギーを求め，組成による変化を図示すると第4-13図が得られた。なお同図には， $418^\circ\text{C}$  における還元速度を併記した。

この図から水素還元速度は， $K_2SO_4$  20mol%で最大となるが，活性化エネルギーは，1mol%添加で大きく減少し，20mol%ではむしろ増加し，50mol%で極小値をとる。

これらの結果をみると，前節で得られた物性変化と直接平行関係は認め



第4-13図  $V_2O_5-K_2SO_4$  系触媒の水素還元速度

$V_2O_3$  への還元速度 (%/mole)

還元の活性化エネルギー

難い。このことは、水素による還元に対しては、 $V=O$  結合の強弱よりも、むしろ結晶内の酸素の拡散の難易が大きな効果を有し、したがって、結晶の乱れが、還元速度を支配していることを示していると思われる。

還元速度が酸素の内部拡散律速となる場合は、 $V_2O_5$  系触媒ではよくみられることであり、また  $K_2SO_4$  を添加すると融点が低下する事実から、還元条件では結晶が乱れていることが予想される。

結局、水素還元には、 $V=O$  結合が弱まった効果は、あまり大きくあらわれないことが結論される。

#### § 4. 2. 4 $V_2O_5-K_2SO_4$ 系触媒の CO 酸化活性

前節では本系の水素還元速度を検討したが、本節では、CO 酸化活性を検討する。

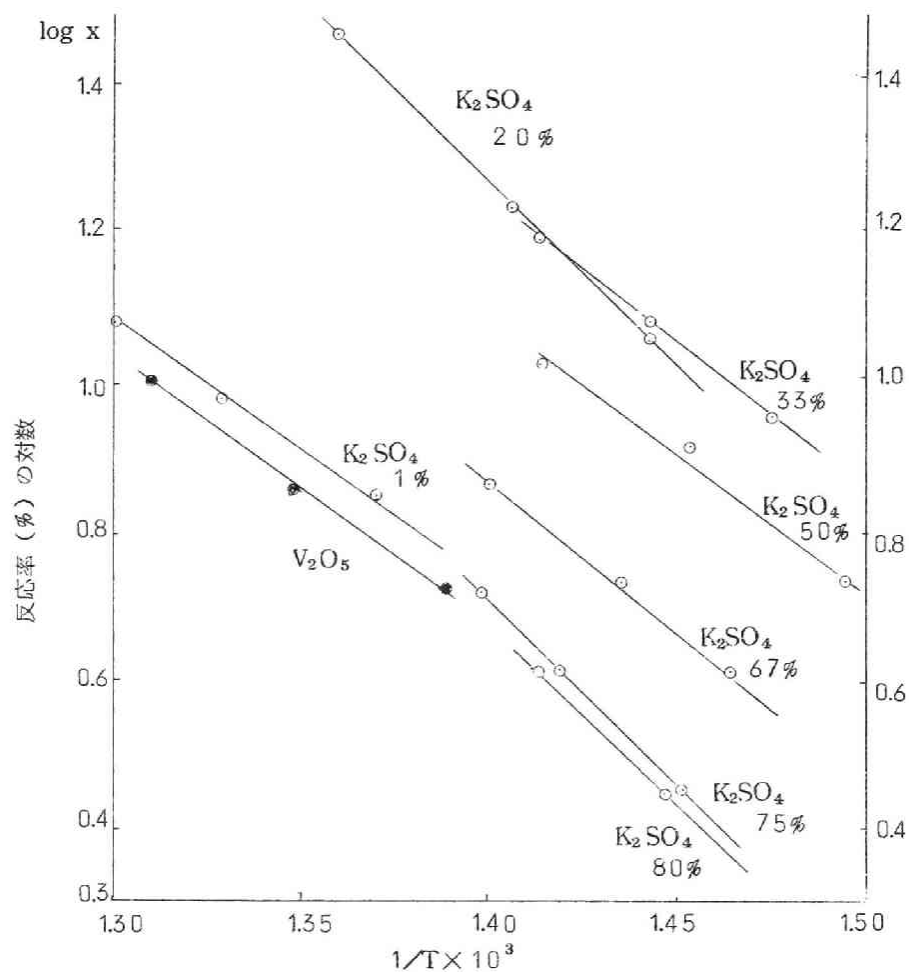
##### 試料および実験法

試料は、第 4—1 表に示したと同一のものであり、実験法は § 2. 2. 3 と同様の流通法である。試料の融点が低いので、融点以下の温度で活性を調べるよう留意した。

##### 実験結果

第 4—14 図に、これ迄の系と同様反応率の対数と温度の逆数との関係を示した。図から明らかなようによい直線関係があり、この勾配から活性化エネルギーを算出した。第 4—15 図は、この見掛けの活性化エネルギー





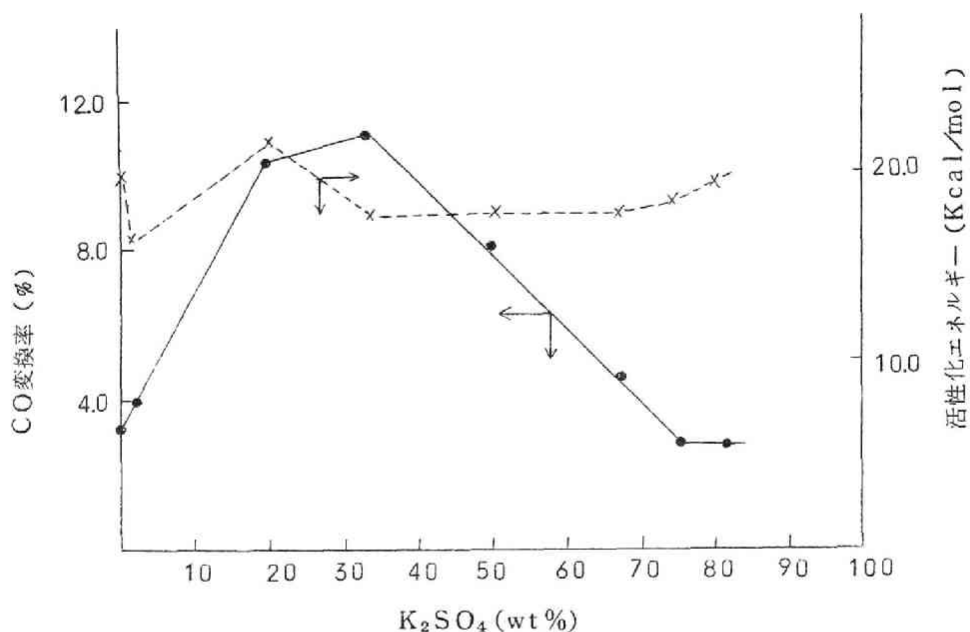
第 4 - 1 4 図  $V_2O_5$ — $K_2SO_4$ 系触媒による CO 酸化反応の

Arrhenius plot

各数値は  $K_2SO_4$  含量 (mole%) を示す

と,  $417^\circ C$  での反応率を図示した。

第 4 - 1 5 図から明らかなように反応率は  $K_2SO_4$  の添加と共に増大し,  $33 \text{ mol\%}$  添加の試料で最大となり, 更に  $K_2SO_4$  を加えると, 逆に活性



第 4-15 図  $V_2O_5-K_2SO_4$  系触媒による CO 酸化活性

—●— 417°C における変換率

—x— 活性化エネルギー

は低下する。

一方活性化エネルギーは、 $K_2SO_4$  1 mol% の添加で急激に減少するが、20 mol% 添加の試料では増加し、 $K_2SO_4$  を 33 mol% 含む試料では減少して、以下  $K_2SO_4$  の添加量を増してもほぼ一定値となる。

#### 考 察

まず本系と、前の  $MoO_3$ 、 $WO_3$  添加系と比較しての大きな差異は、 $K_2SO_4$  の触媒活性への添加効果が極めて大なることである。

$MoO_3$  添加系では、 $V_2O_5$  のみのときの反応率が約 2% であったものが、

最大約 6 % に、また  $\text{WO}_3$  添加系では、約 3.5 % から最大約 6 % になったのに対して、本系では約 3.5 % から、最大約 11 % まで増加している。

これ迄、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  の添加効果は、触媒の融点を下げ、触媒は使用状態で融体となり、その結果有効活性点が増加することにあると説明されているが本実験は無担体触媒を用いており使用状態でも融体ではない。したがって、融体説で活性向上は説明できない。

そこで組成による活性の変化をみると、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  33 mol % で最大活性を示しているが、この組成は丁度赤外吸収図で  $1000\text{ cm}^{-1}$  の吸収が支配的になった組成であり、このことは、 $1000\text{ cm}^{-1}$  の吸収を示す  $\text{V}=\text{O}$  が活性に関係のあることを物語っている。

ただし活性化エネルギーの変化は、活性、あるいは物性の変化と特に平行関係がないことが第 4-15 図からわかるが、このことは、 $\text{V}_2\text{O}_5$  に比べ弱い  $\text{V}=\text{O}$  結合が出現したことのみが活性向上に役立っているのではなく、同時に結晶構造の変化、融点の低下などによつて頻度因子の増大がもたらされたことを示している。

一方この最大活性を示す組成では § 4.1.1 で述べたように新化合物が形成されており  $\text{K}_2\text{SO}_4$  の添加効果は、新化合物が形成されることと密接な関係があることが判る。

結局、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  の添加効果は、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  を添加することにより、新化合物が形成され、この化合物は、融点が高い事を考えると反応条件では結晶がかなり乱れた状態にあり、従つて有効活性点が、 $\text{V}_2\text{O}_5$  より増大していると同時に、この化合物中の  $\text{V}=\text{O}$  結合は  $\text{V}_2\text{O}_5$  中にある  $\text{V}=\text{O}$  結合よりも弱くなつており、この両者の効果が活性増大に役立っていると考えられる。

## 総 括

本章では， $V_2O_5-K_2SO_4$  系について，触媒作用を調べた。

まず，X線回折により，この系では置換型の固溶体は生成せず， $V_2O_5$  と  $K_2SO_4$  が反応して， $K_2O \cdot 6V_2O_5$  と  $K_2O \cdot V_2O_4 \cdot 8V_2O_5$  および無定形相が生成することを認めた。

次に  $SO_2$  酸化反応中の構造を調べるために  $V_2O_5-K_2S_2O_7$  系の磁化率と ESR 吸収を測定し，この系では  $V=0$  が孤立していることを確め， $V_2O_5-K_2SO_4$ —ケイソウ土触媒において， $SO_2$  酸化反応中では， $V_2O_5-K_2S_2O_7$  系と同様な状態になっていることを ESR 吸収によつて推論した。

§ 4.2 では，本系の赤外吸収，磁化率，ESR 吸収を測定し，生成する  $V^{4+}$  イオンは  $MnO_3$  添加系に比べ少量であるが，構造変化のため  $V=0$  結合が弱まると推論した。

次に，本系の水素還元速度，CO 酸化活性を調べ，活性の向上に対して， $V=0$  結合が弱まることも一因であるが，それのみでは十分な説明でなく，融点が低下することも含めて，構造的変化の影響が大きいと考えた。

## 第 4 章 文献

- 1) 多羅間；触媒工学講座，7 巻，p 23 (1964)
- 2) 柿木他；触媒 6 50 (1964)，ibid 4 113 (1962)

- 3) 清浦；硫酸 2 223 (昭24)
- 4) Ёру； ВАНАЛИЕВІЕ КАТАЛИЗАТОРЫ p 21 (1963)  
(ТОСХИМИЗДАТ, МОСКВА)
- 5) Boreskov et al； КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ 2 727  
(1961)
- 6) 清浦他；硫酸，硝酸，塩酸，p 75 (日刊工業) (1961)  
触媒工学講座 p 25 (1964)
- 7) 清山ら；触媒，5，221 (1963)
- 8) Topsøe et al；Trans. Danish. Acta., Tech., Sci  
1 (1948)
- 9) Tandy；J. Appl. Chem., 6 68 (1956)
- 10) 多羅間，寺西，田村，吉田，日本化学会第15年会 21215  
(1962)
- 11) Illarionov et al；Zhur Neorg Khim 2 883 (1957)
- 12) 多羅間，寺西，吉田，田村，吉田 触媒 3 187 (1961)，  
Bull. Chem. Soc. Japan., 34 1185 (1961)
- 13) 投稿中
- 14) 原；硫酸 11 228, 267 (1958)
- 15) Frederickson Jr. Anal. Chem., 35 818 (1963)

## 第 5 章 総 括

本研究は， $V_2O_5$  および， $V_2O_5$  に六族遷移金属の酸化物である  $MoO_3$ ， $WO_3$  を添加した系，更に  $V_2O_5$  にカリウム塩を加えた系の触媒作用を，構造化学的に，主として，X線回折，磁化率，赤外線吸収，E S R吸収を測定することにより，明らかにしようとした。

第一章では，まず赤外線吸収を測定し，従来結晶構造から推論されていた二重結合的な  $V=O$  結合の存在を，類似化合物との比較と，Gordy の式の計算結果から確め，次に E S R吸収を測定し， $V_2O_5$  中に存在する  $V^{4+}$  は孤立したものでなく，電子は比較的自由に結晶内を移動していることを裏付けた。

ついで  $V_2O_5$  を還元した場合の過程を詳細に X線回折と赤外線吸収法とから追跡し，還元初期で  $V_2O_4$  が局部的に生成し，それから  $V_{12}O_{26}$  が安定相として生成することを確認した。

$V_2O_5$  の活性中心が二重結合的な  $V=O$  結であろうということを  $CO$ ， $SO_2$  の吸着に伴う赤外線吸収の変化と，E S R吸収の変化から実験的に裏付けた。

第二章では， $V_2O_5$  に  $MoO_3$  を添加した系について，広範囲の組成で，その結晶構造，物性，酸化活性を調べた。

まず X線回折から  $MoO_3$  が 2.5mol% 迄  $V_2O_5$  と置換型の固溶体を形成することを確めたのち，この系の還元過程を追跡し，この場合も， $V_2O_5$  と

同様な還元過程をたどるが、 $V_2O_5$  よりも構造的な耐還元性が秀れていることを実験的に確めた。すなわち  $MoO_3$  の添加効果は、 $V_2O_5$  構造を保つのに役立っている。

次にこの系の赤外吸収を測定し、固溶限界の範囲で、 $MoO_3$  の添加と共に  $V=0$  の伸縮に基づく吸収が Red shift することを見出した。これは磁化率の増加、すなわち  $V^{4+}$  生成量と平行関係にあり、したがって  $V^{4+}$  の存在は  $V=0$  の結合を弱める効果があることが結論された。

最後に、各種組成の触媒を用いて CO 酸化反応を行なったところ、 $MoO_3$  を 25mol% 含む触媒が最大活性を示し、これと上記の物性との比較から、この系においても活性中心は  $V=0$  であり、活性向上は  $MoO_3$  の添加によって  $V=0$  結合の弱まるためであると結論した。

第三章では、 $V_2O_5$  に  $WO_3$  を添加した系について、 $V_2O_5-MoO_3$  系と同様な実験を行なった。

まず X 線回折から  $WO_3$  も  $V_2O_5$  に対して 7mol% 迄は置換型の固溶体を形成するが、 $V_2O_5-MoO_3$  系で認められたような新化合物は生成しないことが結論された。このことは  $WO_3$  は  $MoO_3$  よりも  $V_2O_5$  との親和力が弱いことを意味し、この系の耐還元性にも、この事があらわれた。

すなわち、 $WO_3$  を 7mol% 含む触媒の還元過程は  $V_2O_5-MoO_3$  と同様であるが、耐還元性は、 $V_2O_5$  と、 $V_2O_5-MoO_3$  ( $MoO_3$  25mol%) の中間に位することが、実験的に明らかにされた。

各種組成の赤外吸収を測定したところ、明確な Red shift は認められなかつたが、これはモル当りの磁化率が、 $V_2O_5-MoO_3$  系のそれと、同一モル組成では等しいことから、 $WO_3$  の固溶限界が低いためで、この系と  $V_2O_5-MoO_3$  系触媒とは本質的な差はないと解釈した。

したがって、 $\text{WO}_3$  の添加効果も、構造の耐還元性と、 $\text{V}=\text{O}$  を弱めることにあるが、その程度は、固溶限界が低いために  $\text{MoO}_3$  に比べ劣ると結論した。

第4章では、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  の添加効果を調べた。

X線回折の結果、この系では固溶体は生成されず、 $6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 8\text{V}_2\text{O}_5$  および無定形相が形成されることが、 $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$  系と比較して結論された。

次に  $\text{SO}_2$  酸化反応中の構造を調べるために  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  系の磁化率と ESR 吸収を測定し、この場合、 $\text{V}^{4+}$  は多量に生成するにも拘らず  $\text{V}=\text{O}^{2+}$  に基く h.f.s が観測されたことから、V イオンは孤立した状態にあることが明らかになった。

ついでケイソウ土を担体とする  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{SO}_4$  触媒を用いて、 $\text{SO}_2$  酸化反応を行い、ESR 吸収を測定したところ、不明瞭ながら、h.f.s を持つ吸収が得られ、これから酸化反応中の、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{SO}_4$  触媒の構造は、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  系と類似していることを結論した。

この系の赤外吸収を測定したところ、 $1000\text{ cm}^{-1}$  附近に吸収が得られ、これは、磁化率・化学分析、構造解析の結果から、新しい相に存在する弱まった  $\text{V}=\text{O}$  結合に基くものと解釈した。

最後にこの  $\text{V}=\text{O}$  結合の強弱と活性の関係を調べる目的で、触媒の水素還元速度と、この触媒の CO 酸化活性を調べ、その結果  $\text{K}_2\text{SO}_4$  添加系では、 $\text{V}=\text{O}$  結合が弱まったことによる活性向上も認められるが、同時に低融点物が生成するため、水素還元に対しては、酸素の内部拡散が容易になる効果、CO 酸化活性に対しては有効活性点が増大する効果があると結論した。



以上の研究より， $V_2O_5$  に， $MoO_3$ ， $WO_3$ ， $K_2SO_4$  を添加すると， $V=O$  結合が弱まるが， $MoO_3$ ， $WO_3$  添加系では， $V_2O_5$  の構造が保持された状態でこの  $V=O$  結合が弱まることが触媒作用上，極めて重要な意味を有していること， $K_2SO_4$  添加系では，従来提言されているように，低融点物ができることは大きな効果を有するが，同時に生成する新しい化合物での  $V=O$  結合の弱いことも，活性向上に役立っていることが明らかにされた。

本論文を結ぶにあたり，多年にわたつて，終始懇篤なる御指導を賜つた，恩師京都大学多羅間公雄教授，大阪大学寺西士一郎教授に深甚の謝意を表し，E S R 吸収測定に援助いただいた，京都大学岡村誠三教授，吉田宏博士，また実験の一部に協力された田村亘弘修士，石田信伍修士に厚く御礼申し上げます。



